This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

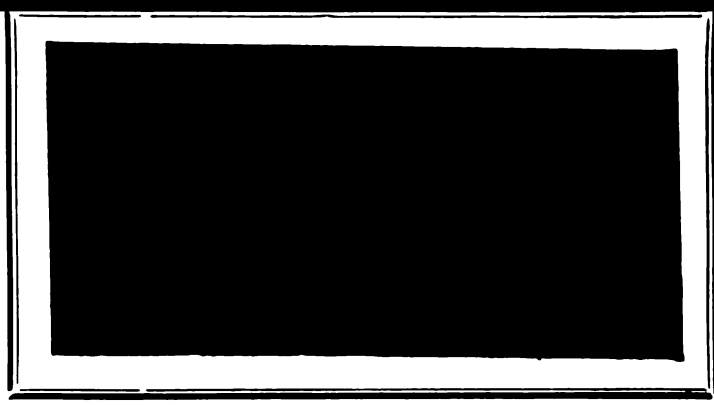
We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

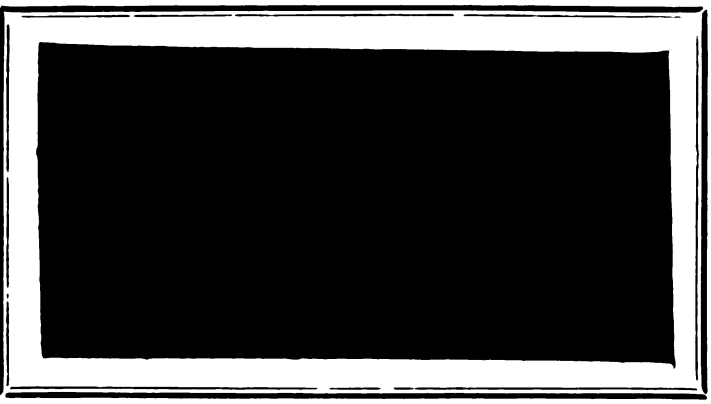
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

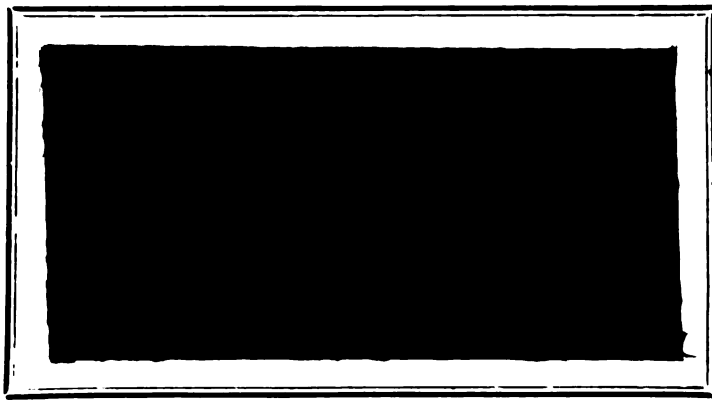
N° 9 — **Rose direct G extra** (1/4 0/0).



N° 10. — **Rouge thiamine G** (1 0/0).

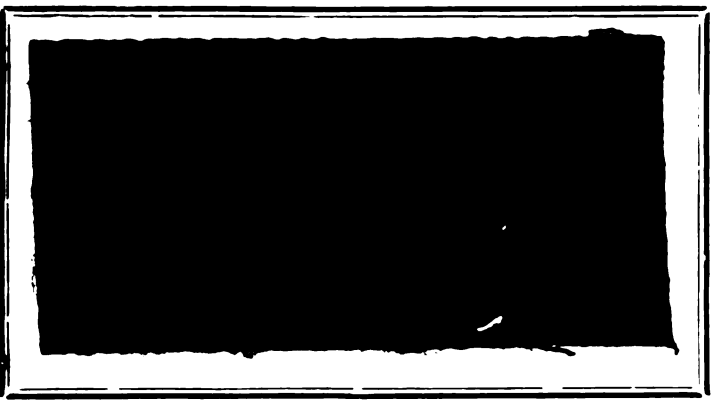


N° 11. — **Rouge thiamine 8 B** (1 0/0).

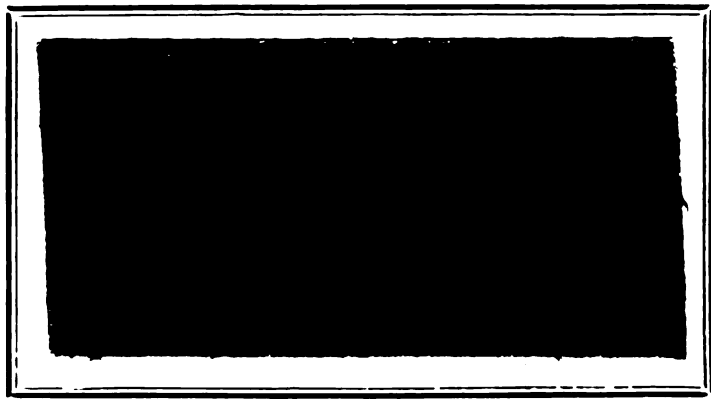


N° 12. — **Rouge sulfone brillant B** (2 0/0) sur soie.

Farbwerke v. Meister Lucius und Bruning.



N° 13. — **Vert solide O pâte** sur chrome et sur cuivre.



N° 14. — **Vert solide O pâte** et **Jaune d'alizarine N** sur chrome et sur cuivre.

Revue générale des matiéres colorantes et des industries ...

Digitized by Google

Sci 1280.112

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES

INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

5me ANNÉE

TOME CINQ

Digitized by Google

Corbeil. — Imprimerie Éd. Crété

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION et APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER, etc.

FONDÉE PAR : HORACE KŒCHLIN ET LÉON LEFÈVRE

DIRECTEUR : **LÉON LEFÈVRE**

Principaux Collaborateurs :

FRANCE : **Blondel (Emile)**, Chimiste manufacturier, Vice-président de la *Société industrielle* de Rouen. — **Haller (A.)**, Membre de l'Institut, professeur à la *Sorbonne*. — **Lauth (Ch.)**, Directeur de l'*École de chimie industrielle* de la ville de Paris. — **Persoz**, Directeur de la Condition des laines et des soies, à Paris. — **Pleuet (O.)**, Chimiste coloriste, Vice-président du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Prud'homme**, ancien élève de l'École polytechnique, à Paris. — **Seyewetz**, Sous-directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — **Sisley**, Chimiste coloriste à Lyon. — **Vignon (L.)**, Professeur à l'*Université* et Directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — ALLEMAGNE : **Witt (Otto. N.)**, Professeur à la *Königl. technischen Hochschule*, à Berlin. — ALSACE-LORRAINE : **Binder**, Chimiste à Mulhouse. — **G. Forel**, Chimiste coloriste à Strasbourg. — **Noelting**, Directeur de l'*École de chimie* de Mulhouse. — **Scheurer (Albert)**, Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse. — **Schmid (Henri)**, Chimiste à Mulhouse. — **Stamm**, chimiste de la maison Gros-Roman à Wesserling. — **Wehrlin**, à Mulhouse. — ANGLETERRE : **Cross et Bevan**, Chimistes à Londres. — **Hummel**, Professeur de teinture au *Yorkshire College*, à Leeds. — **Knecht**, Professeur de chimie à la *Technical School*, à Manchester. — **R.-G. Lévy**, Chimiste à Manchester. — **Meldola**, Membre de la Royal Society, Professeur de chimie à Londres. AUTRICHE : **Brandt (Ch.)**, Chimiste de la maison Leitenberger à Cosmanos-Josefsthal. — **Friedlaender (P.)**, Professeur au *Technologischen gewerbe Museums*, à Vienne. — BELGIQUE : **Gillet**, Professeur de chimie à l'*École supérieure des fibres textiles* à Verviers. — ÉTATS-UNIS : **Schaeffer**, Chimiste des Manchester Mills, à Manchester N. H. — Italie : **Dosne**, Chimiste coloriste à Galate. — **Caberti**, Chimiste coloriste à Messine. — **Sansone**, Chimiste coloriste à Turin. — MEXIQUE : **Pick**, Chimiste à l'Établissement d'impression de *Rio Blanco* (Orizaba). — Russie : **Schaposchnikoff**, Professeur à l'*Institut polytechnique de l'Empereur Alexandre II* à Kiew. — **Triapkine**, Chimiste coloriste à Ivanovo-Périelasv. — SUISSE : **Gnehm**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Nietzki**, Professeur de chimie à l'*Université* de Bâle. — **Lunge**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Reverdin**, Chimiste à Genève. — TURQUIE : Dr **M. Nicolle**, Directeur de l'*Institut impérial de Bactériologie* de Constantinople.

TOME CINQUIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1901

PARIS

AU BUREAU DE LA REVUE : 23, CHAUSSÉE D'ANTIN (IXe)

Et chez MASSON et Cie, éditeurs, 120, Boulevard Saint-Germain.

1901

Digitized by Google

Sci 1280.112

HARVARD COLLEGE LIBRARY
DEGRAND FUND
Oct. 10, 1924

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 49. — Tome V — 1er janvier 1901

NUMÉRO SPÉCIAL

CONSACRÉ A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Ce numéro spécial comprendra près de **200 pages**, format de la *Revue*; il sera illustré de nombreuses photogravures et sera accompagné de beaux échantillons. Il constituera un document intéressant dans lequel seront consignées toutes les publications ayant déjà paru sur l'Exposition et où l'on trouvera tous les éléments intéressant nos lecteurs et qui, dans leurs classes respectives, ont contribué à l'ensemble de cette grandiose et splendide manifestation que fut l'Exposition universelle de 1900.

Voici son sommaire :

I. — *Généralités sur l'Exposition.*

II. — *Les produits chimiques et les matières colorantes. — Leur industrie en Europe. — Les grandes usines de matières colorantes.*

III. — *Le blanchiment, la teinture et l'impression des fibres textiles. — Les machines. — La teinture en écheveaux et en pièces. — Tissage en couleur. — L'impression des tissus. — Les grandes usines de teinture et d'impression à l'Exposition universelle.*

IV. — *Les nouvelles industries concernant les textiles figurant à l'Exposition : Le mercerisage du coton. — La soie artificielle.*

Le prix de cet important numéro spécial est fixé à 5 francs (franco).

Nos abonnés anciens et nouveaux le recevront *gratuitement.*

Comme il sera tiré à un nombre limité d'exemplaires, nous prions ceux de nos lecteurs qui désireraient en avoir plusieurs exemplaires de nous adresser immédiatement leurs demandes, en y joignant un mandat de *cinq francs* pour chaque exemplaire demandé.

Il y a tout lieu de prévoir, en effet, que ce numéro sera rapidement épuisé, et *il n'en sera pas fait de nouveau tirage.*

NOTE. — *Par suite de retards indépendants de la* « Revue », *le numéro spécial de l'Exposition ne paraîtra que dans le courant du mois de* **Février**.

Digitized by Google

RECHERCHES SUR LA THÉORIE DE LA TEINTURE DE LA LAINE

Par M. Jules BRANDT.

Les expériences bien connues de Knecht sur la teinture de la laine en ponceau cristallisé ont amené M. Camille Gillet à considérer les matières colorantes azoïques comme colorants faiblement basiques dans lesquels le groupement azoïque — N = N — ou plutôt — NH^2 — N aurait la faculté de se combiner avec le groupement acide de la laine.

Cette hypothèse me paraissant être en contradiction avec certains faits que j'avais observés au cours de recherches entreprises il y a environ deux ans dans un but purement pratique, je repris mon travail dans l'intention de le compléter dans un sens plus théorique. Ce sont les résultats obtenus qui forment l'objet de cette notice.

Mon point de départ fut le chromogène I des Farbwerke à Hoechst. C'est le sel acide de sodium de l'acide chromotropique ou **1-8** dioxynaphtaline **3-6** disulfonique. Il est employé dans la teinture de la laine pour produire des nuances brunes par oxydation sur la fibre au moyen des chromates.

En pratique, on traite la laine à l'ébullition par le chromogène additionné d'acide sulfurique et de sulfate de soude, lave bien et puis développe le brun sur bain frais au moyen de bichromate alcalin. Le chromogène I se fixe donc sur laine dans les mêmes conditions que le ferait un azoïque, comme le chromotrope 2R.

Il paraît donc y avoir teinture de la laine par un corps incolore à fonctions purement acides.

En imprimant sur laine teinte en chromogène I des solutions diazoïques épaissies, on peut facilement réaliser sur tissu la synthèse de colorants azoïques. Par exemple, le diazobenzène donne un rouge, le chromotrope 2R ; l'α-diazonaphtaline un prune, le chromotrope 10B, etc.

Ces couleurs se développent très rapidement, surtout si l'on sèche après l'impression. Elles sont aussi solides au lavage que les chromotropes fixés par vaporisage, mais les nuances ne sont pas aussi pures que celles obtenues avec les chromotropes.

Le ternissage est produit par une réaction secondaire des diazoïques sur la fibre.

Ce qui précède me semble déjà démontrer que la fixation des chromotropes s'opère par les groupes sulfoniques. Cependant j'instituai une série d'expériences pour étudier l'influence de l'acide sulfurique sur les résultats de la teinture de la laine en acide chromotropique.

La laine blanchie et chlorée que j'avais à ma disposition me paraissant encore présenter une légère réaction acide, je la fis bouillir pendant 20′ dans de l'eau contenant 5 % de cristaux de soude du poids du tissu et puis laver jusqu'à réaction absolument neutre des eaux de lavage.

D'autre part, un échantillon de laine fut traité à l'ébullition par 5 % d'acide sulfurique concentré, puis lavé jusqu'à disparition de toute réaction acide des eaux de lavage.

Les teintures se firent sur 25 gr. de tissu ; elles furent poussées jusqu'à l'ébullition et durèrent une heure.

Voici le détail des essais.

1° 2 gr. 706 chromogène I du commerce à 46 % correspondant à 5 % de sel pur.
Tissu débouilli en carbonate de soude.

2° 2 gr. 706 chromogène I neutralisé exactement avec de la soude caustique, pour former le sel neutre. Tissu débouilli en carbonate de soude.

3° 2 gr. 706 chromogène I.
3 gr. 103 acide sulfurique 5° B.
ceci correspond à l'acide chromotropique libre.
Tissu débouilli en carbonate de soude.

4° 2 gr. 706 chromogène I.
1 gr. 25 acide sulfurique 66°B. = 5 %.
donc en présence d'un excès d'acide.
Tissu débouilli en carbonate de soude.

5° 2 gr. 706 chromogène I neutralisé exactement à la soude caustique.
Tissu débouilli en acide sulfurique.

Après la teinture, on lava à grande eau et sécha.

Puis on imprima sur les échantillons ainsi préparés, d'une part une bande avec du diazobenzène neutralisé à l'acétate de soude, d'autre part la même bande avec de l'α-diazonaphtalène neutralisé de même. Après l'impression, on lava fortement et sécha. Les résultats furent les suivants :

Avec le diazobenzène, les n°s 1 et 2 ne donnèrent qu'une légère coloration rose, le n° 3 un rose un peu plus foncé, les n°s 4 et 5 un rouge vif et foncé.

Avec l'α-diazonaphtaline, les n°s 1 et 2 donnent un brun qui n'est autre chose que le produit de réaction du diazo sur la laine, le n° 3 donne un brun violacé, les n°s 4 et 5 un prune foncé qui est le chromotrope 10B.

D'après ce qui précède, on voit que l'acide chromotropique se fixe sur laine dans les mêmes conditions que les couleurs azoïques, et que la règle établie par Knecht pour le ponceau cristallisé lui est applicable dans toute sa rigueur. Il se fixe sur laine acide à l'état de sel neutre, tandis que sur laine neutre il ne se fixe pas même à l'état d'acide libre.

Les teintures à l'acide chromotropique ne sont pas solides. Un savonnage moyen suffit pour enlever presque tout l'acide de la fibre qui ne se colore alors qu'en jaune pâle par le diazobenzol ou en brun par la diazonaphtaline.

Cette faible solidité me paraît tenir à la présence de deux groupes hydroxyles libres dans la molécule qui, dans les colorants azoïques dérivés, sont du moins en partie neutralisés par l'introduction d'un groupe azoïque en ortho.

La conclusion de ces essais s'impose. Les matières colorantes azoïques dérivées de l'acide chromotropique se fixent sur laine par leurs groupes sulfoniques et non pas par le groupe azoïque, comme le ferait supposer la théorie de M. Gillet.

Quoique je n'aie étudié qu'un cas particulier, je crois que la règle établie pour les chromotropes peut s'étendre à toutes les matières colorantes azoïques se fixant sur laine.

La preuve expérimentale de cette assertion comporte encore un certain nombre d'essais que je me propose de publier plus tard.

Cosmanos, le 12 décembre 1900.

Digitized by Google

SOCIÉTÉ POUR L'AMÉLIORATION ET LE DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE TEXTILE

TENEUR MOYENNE EN INDIGOTINE DES INDIGOS MIS EN VENTE DANS LE RAYON DE MOSCOU

(D'après les analyses faites dans le laboratoire de la Société pendant les années 1890-1898).

TABLE N° I

INDIGOS, BATAVIA, JAVA, SAMARANG.

Factoreries.	Marques.	Production en livres d'Amsterdam.	% d'indigotine.
Bakki Pandiaria..	HK.....	6000	79,1
Bandjarardjo.....	Bandjarardjo...	13000	79,5
Bangak.....	PG.....	25000	80,7
Basougan.....	Basougan.....	15000	77,4
Batoe Djamaes...	Batoe Djamaes.	12000	74,9
	BTDM.....		
Bedojo.....	Bedojo...	8000	80,2
Begadjah.....	Begadjah.....	6000	76,76
Blarcum.....	Blarcum.....	22000	75,94
Baeloes.....	CB.....	20000	74,00
Bradjan.....	Bradjan.....	10000	78,7
Brenggolo.....	Brenggolo.....	17000	78,0
Demak ydjae.....	Demak ydjae...	11000	79,3
A	A		
Djatti.....	GZW/D.....	8000	78,2
Djiwa.....	TVDH.....	6000	78,4
Djoewiring.....	Djoewiring....	10000	77,2
Djogonatan.....	Djogonatan....	7000	78,1
Djongrangan.....	Djongrangan ..	16000	72,3
Doekoe Pisangan.	(DGG)HSC.....	20000	79,5
Gajam.....	Gajam.....	15000	77,15
Gajamprit.....	DAB.....	6000	76,3
Gawok.....	Cawok.....	7000	74,6
Geger.....	M/Java.....	11000	78,9
Gemapir.....	Gemapir.....	6000	78,0
Genengsarie.....	Genengsarie...	3000	
Gondang.....	Gondang.....	10000	72,7
Kadviedjo.....	KR.....	20000	81,4
Kadjen.....	Kadjen.....	12000	76,0
Kebonaroem.....	KBA.....	5000	79,4
Kunout.....	MK.....	4000	75,1
Kebonto.....	Kebonto.....	6000	79,5
Kenajan.....	Kenajan.....	7000	81,1
Ketandan.....	HB.....	13000	78,6
Klellen.....	Klellen.....	15000	77,9
Kopen.....	KPN.....	6000	77,8
Mogoewo.....	M/AEK.....	24000	75,0
Mondjong.....	Mondjong.....	6000	79,1
Medaeri.....	Medaeri.....	12000	79,6
Mendiro.....	BIE.....	14000	81,0
Melattie.....	M/CFE.....	12000	79,4
Moedja Moedjir..	GHW.....	17000	78,2
Moenggoer.....	MGR.....	9000	72,7
Moyortno.....	Metesih.....	16000	73,5
Ngemplok.....	Ngemplak.....	7000	80,65
Ngotho.....	WJF.....	10000	79,4
Pagoe.....	Pagoe.....	35000	76,3
Pakem winangoen	PKW.....	9000	78,8
Paudaw.....	Siemping.....	11000	77,1
Pandan sarie.....	Pandan sarie...	15000	79,5
Pangkallan.....	AD.....	13000	76,2
Patoekan.....	SP.....	22000	79,1
Pengatih.....	PM/P.....	13000	75,7
	PM/PK.....		74,9
Plemboeran.	Plemboeran....	6000	79,0
Pelas.....	Pelas.....	6000	77,8
Plotto.....	JMP.....	13000	71,6
Rendeng.....	GW et C°.....	10000	79,0
Salokan Potorono.	LDM.....	8000	75,0
Satrian.....	Salrian.....	7000	76,4
Simo.....	Simo.....	6000	74,6
Soemberredjo....	SBR.....	10000	78,9
Sonosewoe.....	GW.....	12000	77,5
Sarogedoog.....	KD.....	30000	75,7
Tegoewangi.....	TW.....	40000	79,9
Temoeloes.....	Temoeloes.....	8000	78,0
Tempel.....	MTT.....	25000	81,0
Terban.....	Terban.....	10000	76,1
Tjaroeba....	TMT.....	14000	76,6
Tjepper.....	Tjepper..... .	5000	77,1
Wedi-Blrit.....	KT.....	6000	78,7
Wioro.....	Wioro.	12000	79,3
Wonotjatoor.....	Wonotjatoor...	2000	79,7
Wonoredjo.....	CMW.....	20000	77,3
Wonoredjo.....	WW.....	18000	75,5
Wringin.....	JGWB..... ..	10000	78,5

TABLE N° II

INDIGO BENGALE (ANNÉE 1897).

Province.	Factoreries.	Marques.	Indigotine en %.
Iessore.....	Sindoore.....	HSC°, S...	70,1
—	Carragoda.....	CDC°, C...	55,1
Burdwan....	Banoorah.. ...	JSEAW...	61,7
Midnapore...	Bogree, sicdah, langlemehae.	IRW.....	65,7
Moorshedabav	Murcha.....	IS..... .	63,0
—	Cantacobra.....	C, IRW...	68,3
—	Ourugabad.....	HM, O....	65,5
—	Chota Iungyhore..	HM Maseyk	68,9
—	Patkalarie.....	DP, P.....	65,3
Maldah.....	Goahmaltee....	CMC°.....	63,2
Raishye.....	Rajapore.....	R, IRW...	62,4
Rhaugulpore.	Kunjunpore....	GTC°, K ..	70,7
—	Fyzallygunge ..	RNNS....	68,0
Purheah.....	Delowree.....	AIS.....	65,3
—	Gondwarrah...	EM, GH...	68,0
—	Iuggernathpore.	RCW.....	68,4
—	Kolassee.....	K, MS....	68,2
Monghyr.....	Munjoul, Sessownee.....	FHC°, M..	68,0
Tirhoot.....	Begumserai....	FMO.....	71,1
—	Dhurrampore..	JMB.....	67,6

Digitized by Google

Province.	Factoreries.	Marques.	Indigotine. en 0/0.
Thirhoot.....	Contaiandcontai Ragai.....	DBCCR...	70,2
—	Mootipori.....	DM, M....	68,6
—	Doudpore.....	CB, D.....	70,8
—	Dooriah.....	Al, D.....	68,5
—	Kurnoul.....	Al, K.....	69,5
—	Serryah.....	CMcKES, ZC.	69,7
—	Kurrhurrec....	C, B, K, CMcK	68,8
—	Keonta.....	DHS.....	66,4
—	Khan mirrapore	RO.....	66,3
—	Iaintpore.....	HEA, I....	67,7
—	Ottuz.....	WS, O....	68,5
—	Urniah.....	IF, S.....	71,3
—	Singhea.....	GJC°, S...	70,7
—	Paharpore.....	P.....	65,3
—	Khopee.....	BRK, K...	71,7
—	Mohwol.....	WRMB...	64,9
Chumparum.	Tatareah.....	AC, T.....	68,7
—	Moorlah.....	TMC.....	70,1
—	Mootipari.....	Moran....	69,1
—	Peeprah.....	GNW.....	69,5
—	Pursah.....	TGS.....	56,5
—	Bajpore.....	TSC°.....	67,8
—	Mullyah.....	DHS.....	64,5
—	Byreah.....	CFC, B....	65,9
—	Kooriah.....	IRL.....	68,0
Chuprah.....	Aroah Tafpore..	A, KR, T, KR	68,9
—	Burhrowlee....	IFC.....	68,2
—	Burhogah.....	KMcLIC..	65,8
—	Kahala, Iugdispore.....	KMcL, K, I, P.	66,7
—	Purtabpore.....		
—	Gopalpore.....	McLB.....	66,6
—	Mahomedpore..	CLS.....	67,8
—	Ramco llah murowrah.....	IFC.....	68,2
—	Rampore.....	RLV.....	69,1
—	Suddowah, moniorah.....	KMcLCMcK.	68,6
—	Iatepore.....	HSR.....	66,3
—	Cheyton Pursa.	KRC.....	68,9
—	Hurpore.....	SMH.....	67,9
—	Kinderputty....	SF.....	67,7
Goruckpore..	Belwar.....	AK.....	66,9
Shahabad....	Bullah.....	RS, B.....	68,3
Azumgurh...	Bugiedand.....	ASM.....	61,5
Iaunpoore....	Pussewa.....	TNP.....	60,2
—	Bampore.....	WH.....	64,4
Doab.....	Oomergurh....	MM, FyFy.	62,7
—	Rhar.....	MSC°.....	69,3
—	Tanna.....	MCT, R...	63,9
—	Mallickpore....	CFRS.....	70,0

TABLE N° III

Indigos, Batavia, Java, Samarang.

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
WTF.....	1	81, 7
Bossongan.....	48	77,48
Metesih.....	54	79,36
Pagoe.....	25	75,23
DM.....	78	79,93
DCC.....	86	76,27
NN.....	1	75,31
DD.....	19	80,70
GW.....	36	79,10
SP.....	145	80,02
XX.....	21	81,50
TMT.....	16	79,11
Getrion.....	11	77,12
GS.....	13	77,12
TW.....	116	76,58
HLD.....	6	74, 5
KD.....	23	75,89
Klellen.....	42	79,25
ABK.....	66	77,43
BTE.....	90	81,32
Demak Jdjae.....	16	76,49
DB/MM.....	6	72, 6
HxS/M.....	10	61,22
HSC/C.....	4	82, 1
HSC/D.....	3	82, 1
Ngemplak.....	103	80
KM.....	3	81,62
O.....	10	81,69
BA.....	11	75,67
TMS.....	41	80,41
TMP.....	24	76,49
Wioro.....	37	77,76
PG.....	24	80,15
KR.....	12	79,91
BGO.....	30	79,21
AD.....	9	73,55
GLW.....	42	79
GAJAM.....	20	78,50
WW.....	43	76,23
CMW.....	32	79,74
JBR.....	40	78,74
WNT.....	27	78,61
GWC°.....	38	78,64
FWB.....	39	80,20
HK.....	8	80,86
Tjepper.....	21	80,82
Simo.....	18	69,21
HP/GW.....	8	80,86
LDM.....	31	79,58
TGWB.....	12	82,04
KTS.....	23	76,50
MandJong.....	9	78,99
TP.....	41	75,35
CMKES.....	9	68,12
PS/T.....	3	68,84
LGA.....	6	66
TSG.....	13	66,57
HSC/A.....	3	78, 3
FF.....	19	76,40
HWH.....	4	69, 8
M/AEK.....	18	71,66
CNH/HK.....	8	69,28

Digitized by Google

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
MSC / T		
LK	9	66,44
DT	17	73,56
BA	6	73,56
NNT	12	79,72
C	10	81,63
BT	15	74,98
HMJ	10	78,30
HMT / WW	20	76,11
Blareum	7	74,98
Temolas	10	77,59
Getas	9	81,38
CWB / D	12	79,72
EPS	5	72,85
KN	15	73,03
Caiam	20	78,95
DB / J	15	67,86

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
NWK	8	80,31
XX / BTE	7	78,66
POSR	10	75,12
VPK	11	77,95
FJH	5	78,44
CW / Simo	8	76,06
M	15	78,54
CFF / M	10	76,77
BN	10	75,50
Geming Sarie	22	79, 6
Nyladioe	12	76,77
Wonotjotoz	9	80,79
MTT	11	76,53
BCT	20	79,84
KPN	10	77,26
◇H M	9	76,7

TABLE N° IV

Indigo Bengale (année 1898).

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
FH / MxC	7	73,65
MM / BxC.	7	71,99
HxC / K	5	52,57
MM / FE	43	68,43
TH	10	60,62
KM'HT / D	5	70,57
S	4	62,04
CD / K	8	60,39
KMcHCM / CK	10	67,25
TMO / P	8	59,44
WS / M	10	71,04
CMK / B	14	69,92
Moran	31	66,32
KO	6	67,02
TFC / L	12	68,43
DB / PK	7	63,94
AT / D	31	71,45
MCLxB	7	69,38
FSxC	50	68,07
HMD / K	7	64,88
W / O K / KK	12	63,70
TPC	7	71,51
FHC	16	69,18
RNNS	1	62,28

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
CFRS	8	69,62
HxS / MC	10	69,76
TFC	8	74,03
HWH	28	67,07
CC / PP	5	62,88
HS / T	6	67,62
WMC	23	65,72
TKxcW	10	69,28
CC	7	62,88
TSxC / P	3	72,13
AC / B	10	70,94
TN / S	9	65,25
NP / TxM	1	69,05
MxH / P	8	65,25
DHS / M	10	71,18
DHS / S	11	69,05
AT / K	18	69,04
CMKTS / ZC	10	67,86
SM	1	58,61
MxH	7	67,62
SF	2	51,49
CMK	7	67,94
TN	8	58,84
AxC / T	2	69,99
SMH / C	10	69,29

Digitized by Google

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
TSK	13	68,34
CMKFS	12	70,25
MxH / S	10	68,37
TSxC / H	42	68,04
B / TxRW	10	66
TMO	16	50,68
MxH / M	10	66,95
TAM	6	63,65
McLcB	3	72,05
CH / SC	15	64,48
CxB / DC	9	68,20
EM	7	66,61

TABLE N° V

Indigos, Batavia, Java, Samarang.

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
TBL		
Metesich	21	76,52
Metesich	91	78
PDSR	49	73,48
Karang Wien	18	79,64
TMS	24	78,65
Blarcum	14	75,74
FGQ / TGW	1	79,17
BGO	63	79,87
KR	73	80,92
Basongan	55	78,53
DGG	25	76,14
Kenajan	6	75,17
Demak Idjoe	6	78,67
SPM / Atassadioe	15	73,62
CB	5	77,52
BN	20	75,28
KN	13	73,63
TGWB	20	78,93
GMW	16	77,96
SP	60	79,22
TMP	17	79,41
GLW	29	78,60
Pandansaria	8	81,05
TBL		
Pandansaria	5	77,07
TW	109	78,07
Pagoe	114	77,95
Gajam	51	78,33
WW	42	75,46
ABK	69	77,33
H	9	76,58
Siemping	16	73,52
BA	22	75
AEK	2	70,54
TMT	25	78,11
KW	11	78,10
Ngranjan	12	74,66
C	29	79
BTE	10	81,30
BRN	10	78,23
Ngemplak	46	79,96
JBR	40	77,28
GRM	10	77,76
KTS	4	75, 4
TVDH	1	76,14
TGW	43	74,01
FWB	20	79,03
Brajan	21	76,04
AD	30	74,84
☭	7	80,34
EIH	16	78,33
Bedojo	10	81,51
◇H	7	80,11
HP / TW	6	74,74
BL / Palandgordjo	10	75,67
NVK	18	77,97
GW	30	78,46
BGT / TW	10	77,07
BGT / TGWB	10	77,54
BGT / WW	15	77,07
Tjepper	10	79,17
AI	27	72,40
VP	8	80,07
LDM	12	79,13
M	87	79,37
DT	10	78,90
DP	7	75,38
RW	8	77,49
PKW	13	80,31
Wioro	32	76,58
NPK	7	78,90
KD	7	74,63
KGW	11	78,36

TABLE N° VI

Indigo Bengale.

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
Moran / P	11	72,19
Moran	16	71,18
DB / B	11	66,84
TSC	5	69,21

Digitized by Google

Marques.	Nombre de caisses.	Teneur moyenne en indigotine en 0/0.
GNW	6	72,06
AT/T	10	69,21
DL	5	61,39
RPS	6	58,31
TP/S	4	61,15
MRS	7	62,81
McLB	5	69,69
TcRW	10	66,60
TRL/K	5	68,27
TFG/L	14	67,45
HLS/TD	4	72,53
BWL/CMcK	15	68,98
W/I (H) A/W	14	70,40
AT/D	15	69,69
HWH	10	70,04
WTT	10	66,45
DB/M	6	71,64
Mollikpore	6	67,73
TABLG/JPM	1	60,32
PMS	2	62,21
CMcKES	8	69,28
CMcK/B	14	72,22
AC/T	6	70,69
GBT	1	63,68
TF	7	68,10
AG/B	2	73,04
TKS	5	68,33
HEA	6	70,69
Bangpore	10	66,80
Moran/B	3	68,33
MGT	9	59,85
LMcDLCo/MRML	9	71,16
GHG	1	66,21
WS	1	53,49
KMcL	1	52,55
Kurpa	1	55,12
AT/K	10	66,23
DB/C	10	66,23
TFG/L	6	67,63

SUR LE BLANCHIMENT DES FIBRES VÉGÉTALES

Par M. E. TASSEL.

(4e article.)

Il est facile d'expliquer le peu d'effet de la deuxième lessive de chaux par rapport à une lessive en soude. La chaux, étant peu soluble, agit, comme nous l'avons vu, surtout par contact direct; elle ne peut pénétrer à concentration suffisante dans l'intérieur de la fibre, en sorte que, la première lessive en chaux attaquant toute la surface, l'effet de la seconde est naturellement restreint à ce qui reste à l'intérieur de la fibre, d'où un effet médiocre. L'altération partielle est plus difficile à expliquer et nos explications ne seront que des suppositions. On peut supposer d'abord que la chaux, ne trouvant plus suffisamment à la surface du tissu de principes pectiques, réagit directement sur la cellulose à trop haute concentration; il se pourrait aussi que, les lavages n'ayant pas été suffisants, une certaine quantité d'acide retenu à l'intérieur de la fibre et par conséquent non neutralisé par la chaux ait attaqué la cellulose. L'attaque seulement partielle du tissu semblerait donner quelque poids à cette hypothèse; mais, quoi qu'il en soit, on ne doit jamais donner plus d'une lessive à la chaux.

Je n'ai pas à insister sur la manière dont se fait le passage en acide. Certains blanchisseurs font passer le tissu dans un clapot contenant de l'acide très concentré, puis dans un second clapot où il se lave. L'acidification est alors très régulière, si on renouvelle l'acide, mais la durée du séjour est insuffisante et la consommation du produit beaucoup trop grande. On préfère ordinairement faire séjourner les toiles dans des bassins en bois ou en ciment inattaquable par les acides. La durée du séjour varie de trois à dix heures (5 l. HCl par mètre cube après chaux à 25°, 20 lit. à 10°). Les tissus sont retirés de ces bassins mécaniquement à l'aide des clapots.

Lessives en soude. — Pour mieux expliquer les réactions chimiques qui se produisent dans les opérations du lessivage en soude, nous prendrons le cas où il s'agit du blanchiment parfait.

Le but du lessivage en soude sera de dissoudre complètement toutes les matières non-celluloses qui ont résisté à l'action de la chaux.

Nous avons vu que le lin était formé de :

1° Pectocelluloses;

2° Lignocelluloses;

3° Adipocelluloses;

4° De graisses et matières étrangères amenées par la filature ou le tissage.

Digitized by Google

La lessive en chaux a fait disparaître une partie des principes pectiques combinés à la cellulose et des principes ligneux, mais a laissé presque intact le groupe des adipocelluloses. La lessive de soude doit donc faire disparaître, en plus des principes pectiques et ligneux, les principes adipeux qui, comme nous l'avons vu dans l'étude du lin, sont ceux qui opposent au blanchiment le plus de difficultés.

La lessive de soude devra enlever aussi tous les acides gras, mis en liberté dans les opérations précédentes, mais non dissous; elle formera avec ceux-ci de véritables savons qui joueront eux-mêmes un rôle de dissolution sur les acides gras non encore enlevés et contribueront à leur disparition.

Pour ce qui concerne les principes pectiques, ceux-ci seront déplacés par la soude de leurs combinaisons avec la cellulose; Il y aura d'abord formation de pectates, puis principalement de métapectates très colorés et solubles. Il y a lieu de remarquer que cette transformation des principes pectiques en sels ne sera pas instantanée et que pour les déplacer de leurs combinaisons quatre ou cinq lessives sont nécessaires. On a cru et l'on croit encore souvent que les matières qui composent la majeure partie des colorants de la fibre ne deviennent solubles que par une oxydation préalable sur le pré ou par le chlore; rien n'est plus faux; les principes pectiques sont entièrement et totalement transformables par la soude en sels solubles, et l'on peut les faire disparaître complètement sans mettre les tissus ni sur le pré, ni au chlore.

Par la première lessive, faite ordinairement à haute pression, les parties intimes de la fibre, que le peu de solubilité de la chaux n'a pas permis à la lessive de chaux d'atteindre, seront transformées, en sorte que l'attaque des principes pectiques sera complète.

Les lignocelluloses seront dissoutes peu à peu; quant aux adipocelluloses, l'action sera totalement différente suivant le sel sodique employé. Nous avons vu, en effet, lors de l'étude du lin, des expériences qui prouvent :

1° Que le carbonate de soude neutre est sans action sur les adipocelluloses du lin.

2° Que le carbonate de soude caustifié (sel de soude à 20 °/₀ de soude caustique) est un peu plus actif que le sel neutre, son action étant encore très lente.

3° Que la soude caustique pure dissolvait d'une façon totale les adipocelluloses du lin, à la condition que celles-ci n'aient point subi au préalable une oxydation prématurée, soit par le séjour des tissus sur le pré, soit par les hypochlorites.

Lessives en soude caustique. — Pour l'obtention d'un beau blanc, l'emploi de la soude caustique s'impose donc; il ne s'est cependant pas généralisé en France dans le traitement du lin par suite de l'idée fausse généralement répandue que la soude caustique attaque ou amaigrit les tissus. En fait, la soude caustique n'est susceptible de diminuer la solidité de la fibre que si elle est employée à trop haut dosage et surtout lorsque l'opération n'est point faite à l'abri de l'air. C'est pour cette raison qu'il est absolument nécessaire de se servir d'appareils spéciaux, grâce auxquels son usage n'offre que des avantages.

Le premier en date de ces appareils est la cuve Mather et Platt.

Elle est formée d'une cuve ordinaire cylindrique en tôle, mais disposée horizontalement, en sorte qu'elle se présente comme un gros tuyau placé sur le sol et dont l'une des extrémités serait fermée. Le côté ouvert peut se fermer à l'aide d'une porte à guillotine se levant verticalement au moyen d'un piston à vapeur d'une disposition spéciale fort ingénieuse. A l'intérieur de la cuve, deux rails en communication avec la voie de la blanchisserie permettent d'introduire dans celle-ci les tissus avec leurs wagonnets. Ces derniers sont de véritables réservoirs étanches, qui ne portent qu'un trou à leur partie inférieure, trou par lequel se fera la circulation du liquide.

Une pompe centrifuge peut aspirer le liquide au moyen d'un double tuyau soit dans le wagonnet par le trou indiqué, soit dans la cuve elle-même; elle refoule le liquide par un tuyau extérieur à la partie supérieure de la cuve. Le liquide est ainsi rejeté dans le wagonnet contenant le tissu, le remplit totalement, puis est de nouveau aspiré par la pompe; le trop-plein du liquide se déverse dans la cuve, se réchauffe à l'aide d'un serpentin placé à la partie inférieure, est repris par la pompe et rejeté dans le wagon.

Le grand avantage de cette disposition est qu'il n'est pas nécessaire de remplir entièrement la cuve de liquide; il suffit que le wagon soit plein de la liqueur et les tissus bien recouverts pour que l'opération se fasse sans danger; la cuve extérieure ne reçoit que le trop-plein.

Les communications entre la cuve et la pompe peuvent être fermées, et une tuyauterie spéciale permet alors à celle-ci d'aspirer par un robinet à trois voies, soit avec un bac où l'on prépare la lessive, soit avec un réservoir contenant de l'eau chaude, soit enfin avec la tuyauterie générale d'eau froide.

Voici comment on procède pour une opération.

De manière à chasser l'air enfermé dans les plis des tissus, ceux-ci réunis en boyaux sont saturés de liqueur de soude à l'aide d'une machine semblable à celle décrite dans le traitement de la chaux. A la sortie de la solution, ils sont fortement tassés dans le wagonnet. Celui-ci est conduit dans la cuve; une fois le couvercle fermé, on laisse pénétrer la lessive de soude, qui, aspirée par la pompe, est refoulée dans l'intérieur du wagon qu'elle remplit; elle déborde ensuite dans la cuve.

Digitized by Google

L'air est ensuite chassé à l'aide d'un courant de vapeur; celle-ci arrive par le bas, déplace l'air peu à peu en prenant sa place, en sorte qu'au bout de trois quarts d'heure il n'y a plus trace d'air dans la cuve; ce n'est qu'alors qu'on permet l'admission de la vapeur à pleine valve et que la température peut s'élever jusqu'à 12 ou 15 livres anglaises (1 k. par c. c.).

Au bout de six heures d'ébullition, le lessivage est terminé. Il s'agit de récupérer la lessive non encore épuisée et de la remplacer par de l'eau.

A cet effet, il existe sur le tuyau de refoulement une prise qui permet à la plus grande partie du liquide sodique de remonter dans un réservoir supérieur. Grâce à la circulation qui maintient le liquide du wagonnet, l'on comprend que l'on peut, sans crainte que le tissu puisse être un instant au contact de la vapeur, vider tout le liquide contenu dans la cuve en ne laissant dans celle-ci que ce qui est nécessaire à la circulation.

A l'aide d'un injecteur, on remplit à peu près totalement la cuve d'eau chaude qui dilue la liqueur; celle-ci devient bien moins concentrée, mais l'on peut encore avoir économie à la recueillir. En continuant ainsi, tout le liquide alcalin ou à peu près peut être remplacé par de l'eau chaude, en sorte que, l'action de l'air devenant absolument inoffensive, on peut introduire de l'eau froide dans la cuve. A cet effet, les aspirations sur le wagon et la cuve sont fermées et la pompe mise en communication avec la tuyauterie d'eau froide; on ouvre ensuite la vanne de vidange, l'eau salée s'écoule et il devient possible de laver le tissu en cuve autant que cela est nécessaire.

On ouvre alors la cuve, le wagon est retiré et conduit aux machines à laver.

Dans ces conditions, le lessivage se fait très économiquement, et il est impossible, à moins d'erreur, que le tissu bouilli à 105 ou 110° soit un seul instant au contact de l'air.

Cet appareil absolument ingénieux et très répandu n'est cependant pas sans inconvénients: sa forme horizontale exigeant un système fort compliqué de fermeture rend d'abord son prix excessif; de plus, pour diminuer l'espace perdu dans la cuve, le constructeur a été conduit à donner aux wagonnets une forme particulière qui ne permet que difficilement d'obtenir l'étanchéité nécessaire.

Pour ces raisons, j'ai été amené moi-même à rechercher un autre modèle d'appareil offrant encore les mêmes avantages, mais d'une plus grande simplicité de construction, et par conséquent d'un prix relativement minime (Fernand Dehaitre, Paris).

L'appareil est une cuve ordinaire en tôle, à couvercle de grand diamètre, montée sur trois pieds en fonte, analogue, en un mot, au « pot » irlandais.

Dans cette première cuve peut entrer, à frottement doux, une deuxième cuve d'un diamètre un peu inférieur à la précédente (10 cm. en moins). C'est là la partie essentielle de l'appareil : cette cuve est parfaitement étanche, elle porte seulement à sa partie inférieure une tubulure conique, en fonte, qui vient s'emboîter dans un ajutage également en fonte, rivé au fond de la première cuve. C'est par cet ajutage que la cuve intérieure est mise en communication avec la pompe rotative qui produit la circulation.

Cette cuve mobile est le correspondant du wagonnet de la cuve Mather; comme lui, en la plaçant sur un truc à quatre roues, elle peut être conduite aux machines de saturation ou de lavage. Sa supériorité provient de sa forme simple : elle est conique, ce qui assure une étanchéité parfaite; de plus, l'ajutage conique est un joint qui ne peut pas perdre.

La circulation est assurée au moyen d'une pompe rotative d'un modèle particulier qui peut aspirer séparément ou simultanément soit dans la cuve intérieure par l'ajutage conique, soit dans la cuve extérieure, soit dans un réservoir à eau froide, soit dans un bassin supérieur où se préparent les liqueurs.

Elle peut refouler, soit dans la cuve intérieure au moyen d'un tube à genouillère aboutissant à la partie supérieure du couvercle, le trop-plein s'en allant dans la cuve intérieure, soit à la partie inférieure de cette même cuve par l'ajutage conique, soit dans un réservoir pour recueillir les vieilles lessives.

Un éjecteur permet de faire le vide dans l'appareil; un injecteur la remplit d'eau bouillante selon les besoins.

Marche d'une opération. — Lorsqu'il s'agit de tissus, ceux-ci sont saturés à l'aide d'une solution bouillante d'eau de savon. Le but de cette opération est de chasser l'air des tissus. Ceux-ci en boyaux sont entassés dans la cuve intérieure disposée sur son truc ou dans la cuve extérieure.

On ferme ensuite le couvercle et l'on fait le vide. On ouvre ensuite le robinet faisant communiquer la cuve au réservoir de préparation de liqueur; celle-ci est aspirée et par le vide vient mouiller *complètement* les tissus contenus dans la cuve; on est ainsi certain que nulle trace d'air n'est emprisonnée dans les plis.

Pour plus de sûreté, à l'aide d'un serpentin percé de trous, on laisse la vapeur arriver dans la cuve à la partie inférieure et s'échapper par le couvercle pendant trois quarts d'heure, en sorte qu'il est impossible d'admettre qu'une oxydation par l'air puisse se produire.

Pendant l'opération du lessivage, la pompe aspire le liquide de la cuve intérieure, le refoule à la partie supérieure, dans la cuve; celle-ci se remplit et le trop-plein déborde dans la cuve extérieure où le liquide se réchauffe soit par le barboteur, soit par un serpentin à purgeur, avant d'être repris par la circulation.

Digitized by Google

Au bout de 4 à 5 heures, le lessivage est terminé; il s'agit de récupérer la lessive. On peut, à cet effet, soit se servir de l'injecteur à eau chaude dont nous parlerons ci-dessus, soit se servir d'un robinet placé sur le refoulement, ce qui permet de refouler la lessive de la cuve extérieure dans le réservoir de récupération.

Le lavage est effectué au moyen d'un injecteur : celui-ci peut aspirer simultanément ou séparément, soit dans la cuve pour la récupération, soit dans un réservoir à eau chaude.

Il refoule soit dans le réservoir de récupération, soit dans la cuve extérieure elle-même pour laver à chaud. L'eau aspirée étant à 80°, l'injecteur élevant la température de 17°, c'est ainsi avec de l'eau à 97°, c'est-à-dire privée d'air, que les tissus sont lavés à chaud. Grâce à la disposition de l'appareil, il suffit de 1500 l. pour laver les tissus suffisamment pour qu'on puisse les mettre au contact d'eau froide, contenant de l'air.

Dans tous les autres appareils on peut, en fait, lessiver avec n'importe quelle solution, mais pratiquement des appareils spéciaux permettent seuls l'emploi de la soude caustique.

La partie caractéristique de leur construction est, en effet, une double cuve. Les tissus sont, après avoir été saturés, fortement tassés dans la cuve mobile (wagonnet ou cuve), en sorte qu'ils ne tiennent que très peu de place et qu'il suffit d'une très petite quantité d'eau pour les recouvrir et les mettre à l'abri du contact de la vapeur. Dans la cuve extérieure on ne laisse pénétrer que juste la quantité d'eau nécessaire au fonctionnement des pompes, en sorte que pour une partie de 1500 k. de tissus, 1500 l. forment un volume de lessive complètement suffisant à l'obtention d'un bon lessivage.

Dans les appareils ordinaires, au contraire, les tissus doivent baigner dans le liquide, ce qui nécessite une quantité de lessive beaucoup plus grande. On peut l'estimer à 500 l. de liquide pour 100 k. de tissu.

Cette différence dans la quantité de liquide nécessaire permet avec les appareils spéciaux, en n'employant que la même quantité de soude que dans les appareils ordinaires, de se servir de liqueurs très concentrées (1 à 2 °/₀ de soude caustique), et de là beaucoup plus actives.

Avec les appareils ordinaires, l'emploi de telles liqueurs serait impossible, le prix en devenant excessif.

Il en est de même pour les lavages à eau chaude. On comprend que lorsque dans une cuve les tissus baignent, on ne peut laver ceux-ci sérieusement qu'en laissant échapper la plus grande partie du liquide pour le remplacer par de l'eau chaude, mais il se présente alors le très grave inconvénient que les tissus restent plus ou moins longtemps au contact direct de la vapeur ; de là une attaque rapide de la cellulose. Il faut donc se contenter d'ajouter une quantité d'eau plus ou moins grande à la lessive, afin de la diluer avant de la laisser écouler. Au contraire, avec le dispositif de la double paroi, il est facile de laisser écouler la presque totalité du liquide de la cuve extérieure, puisque le tissu ne cesse pas d'être recouvert par la circulation. On remplit entièrement alors la cuve d'eau chaude, en sorte qu'avec le peu de lessive restant la liqueur est suffisamment étendue pour que l'admission d'eau froide soit sans danger.

Nous ne parlerons pas pour le moment des autres appareils à lessiver, renvoyant leur description à la suite de l'étude des opérations de la deuxième lessive.

La première lessive, pour être bien efficace, doit être suivie d'un bain d'acide.

A priori, on ne voit pas bien l'effet de ce bain acide et il semble théoriquement inutile, puisque la soude forme au contact des matières pectiques des sels solubles que le lavage peut entraîner; en fait, il est indispensable, et il active considérablement le blanchiment.

C'est qu'en dehors des matières pectiques, la soude a formé avec les matières résineuses, et même avec les adipocelluloses, une série de sels plus ou moins solubles, qui restent intimement fixés sur la fibre. L'acide, en neutralisant la soude, met en liberté les acides gras, qui, s'ils sont quelquefois insolubles, ne sont plus cependant en combinaison avec la cellulose, en sorte que, même s'ils restent fixés mécaniquement au tissu, ils seront facilement enlevés par la lessive suivante.

Même sur les composés pectiques, l'action d'un acide est effective. Si l'on prend, en effet, dans une éprouvette, à la fin d'un lessivage, un peu de lessive, celle-ci est très colorée; si l'on ajoute un peu d'acide, il y a décoloration presque complète, la soude a été saturée, l'acide métapectique à peine coloré se dissout. La même réaction se passe sur le tissu ; il est certain que les lavages les plus complets n'entraînent pas la totalité des métapectates sodiques formés, et qu'une grande partie de ceux-ci restent mécaniquement fixés à la fibre en la colorant; l'acide les attaque et les décolore en saturant la base.

Les deux acides employés pour le premier passage sont l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique; au contact de la soude, il y a avec le premier formation d'un sulfate, avec le second d'un chlorure; la différence de solubilité des deux sels est faible; aussi, au point de vue de la facilité des lavages, leur choix est indifférent. On conseille cependant l'acide chlorhydrique, surtout si l'évacuation des eaux doit s'effectuer dans les rivières publiques.

La vase des rivières réagit, en effet, sur les sulfates, les décompose en sulfures et en hydrogène sulfuré, gaz délétère répandant une odeur infecte. Les chlorures dans les mêmes conditions ne sont point attaqués.

La concentration du bain acide à la température de 20° doit être environ de 4 à 5 l. par mètre cube; on augmente cette quantité quand

Digitized by Google

la température s'abaisse. Le séjour des tissus dans le bain varie dans ces conditions de huit à dix heures.

Les tissus à la sortie du bain acide sont lavés. Le lavage doit être fait très rigoureusement, car non seulement il doit extraire les impuretés, les acides gras et les sels formés, mais encore enlever toute trace d'acide, qui pourrait, dans les opérations à chaud subséquentes, attaquer la cellulose.

Certains blanchisseurs ont l'habitude de faire suivre la première lessive en soude d'un séjour sur le pré et de ne mettre les toiles en acide qu'à leur retour du pré : nous verrons plus loin l'action chimique du pré et l'on comprendra facilement pourquoi ce séjour est mauvais, car, loin d'aider au blanchiment, il fixe, au contraire, dans les conditions où il est effectué, une certaine quantité de la matière colorante et rend plus difficile la tâche du blanchisseur.

3. — Deuxième traitement alcalin.

Après le passage en acide, les tissus sont, comme nous l'avons vu, lavés et subissent une seconde lessive.

Pour les beaux blancs, quand il s'agit surtout de toiles fines, il n'y a point à hésiter; le deuxième traitement alcalin doit s'effectuer avec de la soude caustique. Il ne s'agit point seulement, en effet, d'attaquer les substances pectiques que le carbonate de soude réussirait à enlever, mais d'atteindre les adipocelluloses qui, elles, ne sont enlevées par la soude caustique elle-même qu'après des lessivages répétés.

L'opération s'effectue alors dans les mêmes conditions que la première lessive; nous n'y insisterons pas.

Pour les toiles plus fortes et pour le linge de table, pour lesquels on exige un blanc moindre, mais aussi d'autres qualités, on se sert du carbonate de soude plus ou moins caustifié.

Le carbonate neutre (sel Solvay) n'a pas par lui-même un pouvoir saponifiant suffisant et on le réserve pour les opérations qui suivront le passage au chlore.

Il existe plusieurs façons de caustifier le carbonate de soude :

On peut d'abord employer le sel de soude (sel Saint-Gobain, 80-82, Decroisilles à 20 °/₀); c'est un carbonate de soude préparé par les anciens procédés, mais par cela même assez impur et contenant 20 °/₀ de soude libre.

Son emploi est commode en ce qu'on obtient par une simple dissolution un carbonate de soude caustifié; mais son prix, ses impuretés, et surtout la découverte du procédé à l'ammoniaque le font de plus en plus rejeter quand on dispose d'un personnel expérimenté.

On peut encore ajouter à une dissolution de carbonate une certaine quantité de soude caustique, de manière à former une dissolution contenant environ 20 °/₀ de soude. On préfère beaucoup plus logiquement transformer en soude caustique une certaine quantité du carbonate de soude formant le sel Solvay. Il suffit pour cela d'ajouter à la dissolution du carbonate, de la chaux ordinaire; celle-ci se transforme en carbonate de chaux en mettant la soude en liberté. Après un repos de quelques heures, le carbonate de chaux se dépose; l'on n'a plus qu'à décanter la liqueur surnageante, qui est prête à être employée.

Une très bonne proportion est de traiter le carbonate par un sixième de chaux; la liqueur ainsi obtenue contient 20 °/₀ de son poids de soude caustique.

Il existe un grand nombre de modèles de cuves pour le traitement à la soude caustique; l'un des plus répandus est le « pot » irlandais. C'est une cuve en tôle de grand diamètre, 2^{m},50 à 3 m., et d'une hauteur de 1^{m},80 à 2^{m},50, fermée par un couvercle en tôle de même diamètre fixé à la cuve à l'aide d'un joint en chanvre ou en caoutchouc et de vis à charnières.

Elle porte à l'intérieur une colonne centrale creuse d'un diamètre de 10 à 12 cm., ayant à la base un injecteur produisant la circulation.

Cette cuve est d'un emploi que le grand diamètre du couvercle rend fort commode; cependant on peut lui reprocher une mauvaise circulation. Celle-ci s'arrête, en effet, lorsque la différence de pression entre la chaudière et la cuve n'est plus assez forte; de plus, il est impossible de maintenir une température donnée sans arrêter la circulation, puisque la circulation n'est produite que par la vapeur et que celle-ci élève la température.

Il est plus commode de produire la circulation à l'aide d'une pompe rotative, de se servir d'un barboteur pour l'échauffement direct et d'un serpentin percé de trous pour élever la température sans diluer la liqueur.

La maison Dehaître, de Paris, donne à ces appareils une disposition particulière dont nous croyons devoir parler.

L'appareil complet se compose de deux chaudières montées sur colonne en fonte et accouplées par un système unique de tuyautage qui les relie à la pompe.

Le tuyautage est muni d'embranchements et de robinets permettant d'employer les deux chaudières ensemble ou chacune d'elles isolément.

Une enveloppe en cuivre formant double fond recouvre la partie verticale du tuyautage; elle est munie d'une prise de vapeur et d'un purgeur. Le réchauffeur sert à maintenir la température sans diluer la liqueur. L'échauffement direct est produit au moyen d'un injecteur à prise directe placé dans un renflement au-dessus de la pompe.

James Farmer, constructeur à Manchester, a apporté dans le fonctionnement des cuves à injecteur quelques perfectionnements intéres-

Digitized by Google

sants. J'ai dit que le plus grand succès des cuves à injecteur provenait de ce que la circulation s'arrête lorsque la pression dans la cuve atteint celle des générateurs. Le perfectionnement consiste dans l'installation d'un robinet d'air s'ouvrant automatiquement en laissant échapper la vapeur lorsque la circulation s'arrête par excès de pression.

A cet effet, le jet de liquide à sa rentrée dans la cuve vient frapper une sorte de coupe percée de trous et suspendue à l'extrémité d'un levier. Celui-ci, par l'intermédiaire d'un axe horizontal monté à presse-étoupe, commande un autre levier extérieur, maintenu par un ressort. Sous l'influence du mouvement du liquide, la coupe (grid bonnet) s'abaisse en faisant lever le levier extérieur, dont le plus ou moins d'élévation indique la force de circulation. Ce levier est relié à la valve à air, qu'il ouvre en s'abaissant, laissant ainsi échapper la vapeur lorsque la circulation diminue. La tuyauterie est particulièrement bien étudiée, sa disposition permet toutes les opérations du lessivage et du lavage.

La seconde lessive peut être suivie soit d'un séjour sur le pré, soit d'un passage en acide. Nous verrons plus loin l'effet du pré; quant au bain d'acide, son action est analogue à celle des premier et second passages en acides, tout en n'ayant plus la même importance par suite de la disparition de la majorité des matières étrangères.

(*A suivre.*)

COULEURS NITROSÉES PRODUITES DIRECTEMENT SUR LA FIBRE

En décembre 1898, n° 24 de cette *Revue*, j'ai publié un article sur la formation directe sur la fibre de couleurs oxaziniques appelées dans le langage courant « couleurs nitrosées », en faisant entrevoir l'extension que prendrait cette fabrication. Cette prévision s'est pleinement réalisée et les bleus nitrosés sont devenus d'un emploi courant.

J'indiquais également que plusieurs autres couleurs étaient à l'étude pour faire suite aux bleus. La réalisation pratique est faite aujourd'hui et la carte que nous présentons est un exemple de la variété des nouvelles couleurs nitrosées.

Il est inutile d'entrer de nouveau dans la description des procédés de fabrication que nous avons déjà donnés avec beaucoup de détails (Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 460). D'ailleurs, toutes ces couleurs sont décrites dans le brevet original (B. F. 276555, *R. G. M. C.*, 1898, p. 399).

LÉON LEFÈVRE.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 novembre 1900.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, G. Forel, Frey, Grosheintz, Jaquet, Nœlting, Ferd. Oswald, Romann, Henri Schmid, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Wyss, Freyss; total : treize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Réserves solides sous rouge de paranitraniline, par M. Marius Richard. — Ce travail fait suite au précédent du même auteur; il renferme les recettes des couleurs solides que l'on peut associer à la fabrication gros bleu réserve sous rouge de paranitraniline précédemment décrite. Les couleurs choisies sont :

Vert. — Le vert solide vapeur, des fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse;

Jaune. — Graine de Perse;

Gros bleu. — Bleu d'alizarine SB (Bad.), avec ou sans violet au chrome (Bayer);

Bleu. — Le bleu au chrome (Bayer).

Toutes ces couleurs sont additionnées de sulfite de potassium.

Le comité renvoie ce travail à l'examen de M. L. Baumann.

Procédé de préparation du sel de soude (Concours aux prix, devise « Homo sum »). — M. Wyss, chargé d'examiner la question, présente au comité le rapport suivant :

« Messieurs,

« C'est d'un procédé de fabrication du carbonate de soude qu'il s'agit. Il repose sur la décomposition du chlorure de sodium en solution par un oxyde, hydroxyde, ou carbonate d'un métal dont le bicarbonate est soluble. En incorporant dans le mélange, maintenu à basse température, un courant d'acide carbonique sous pression et si l'on choisit comme métal le calcium, le magnésium, le fer, etc., l'insolubilité relative du bicarbonate sodique permet, en effet, de le séparer des sels solubles; par un traitement subséquent, que tout le monde connaît, on transforme alors le bicarbonate de soude en carbonate.

« Parmi les nombreuses méthodes de fabrication de la soude, qui ont été étudiées et proposées jusqu'à ce jour, il en figure une qui avait pour auteur Weldon. Ce dernier, en 1866, avait pris un brevet qui repose sur la même réaction. Il avait choisi avec raison, de préférence, le magnésium, comme agent de transformation, d'abord parce que c'est le seul qui donne le bicarbonate le plus soluble, et puis surtout parce qu'il songeait à utiliser le chlorure de magnésium qui en résulte, pour servir à la fabrication de l'acide muriatique. Ce procédé, idéal en apparence, n'a pas abouti entre les mains d'un aussi habile expérimentateur qu'était Weldon, d'où nous avons à conclure :

Digitized by Google

« 1° Qu'il n'y a pas d'idée nouvelle émise par l'auteur du concours à ce prix ;

« 2° Que ce procédé n'a d'intérêt qu'autant que l'inventeur peut prouver qu'il a su réaliser un progrès sur le travail de Weldon, qu'il ne mentionne même pas.

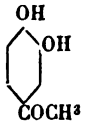
« Je propose, en conséquence, le dépôt de ce pli aux archives. »

Le comité vote les conclusions de ce rapport.

Vaporisage continu. Chaîne perfectionnée (Pli cacheté du 20 juin 1890 de M. Spenlé). — L'auteur propose de fixer chaque roulette par une de ses extrémités sur un tourillon qui serait lui-même un chaînon de l'une de ces chaînes. Les maillons de l'autre chaîne ne serviraient que de supports sur lesquels l'autre extrémité de chaque roulette viendrait se reposer. Arrivée à l'extrémité de sa course, à l'endroit même où la chaîne passe sur la roue d'entrée qui la fait revenir en arrière, vers l'entrée de la cuve, la roulette, abandonnée par son support, fait bascule et prend, en jouant autour de son tourillon, la position verticale qu'elle ne quitte qu'au moment où, arrivée à l'entrée de la cuve, elle reprend sur la chaîne sa position primitive, grâce à un mécanisme que l'auteur n'a pas décrit. — Le comité propose le renvoi de la question au comité de mécanique.

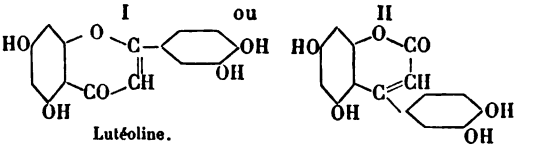
Machines à laver. Perfectionnement aux clapots (Pli cacheté du 1er mai 1890, par M. Spenlé). — L'auteur semble ne pas avoir connu les caniveaux placés sur les rouleaux exprimeurs des clapots et dont l'usage remonte à un assez grand nombre d'années. Il propose, pour éviter la chute de l'eau exprimée dans le bac du clapot, où elle produit des remous et des courants qui mélangent les eaux de lavage et en empêchent l'action méthodique, de placer sous les rouleaux une sorte de caisse suspendue perforée de trous et dans laquelle tombent les eaux d'exprimage. Cette caisse, dont le fond arrondi plonge légèrement dans l'eau qui remplit le bac, laissant échapper l'eau par des trous, la restitue régulièrement à la machine en la répartissant uniformément sur toute la largeur. — Le comité accorde peu d'intérêt à ce perfectionnement; il demande, néanmoins, le renvoi de cette note au comité de mécanique.

Synthèse de la lutéoline. — Ce travail, très important, a été présenté à la Société pour concourir au prix n° 11. L'auteur a réussi à préparer synthétiquement le colorant de la gaude et a déterminé, par ce fait, la constitution exacte de ce corps. La formule de la lutéoline $C^{15}H^{10}O^{6}$, établie par Hlasiwetz et Pfaundler, a été confirmée, il y a quelques années, par les travaux de M. Perkin. Ce savant attribue à la lutéoline la constitution d'une tétraoxyflavone **1-3-3'-4'** en se basant sur son analogie avec les colorants du groupe de la flavone et sur les résultats obtenus par MM. Rochleder et Breuer, par fusion de la lutéoline avec la potasse caustique; cette réaction avait permis de désagréger le colorant, avec formation de phloroglucine et d'acide pyrocatéchique. M. Perkin a constaté, récemment (*Proceeding Chem. Soc.*, **15**, 242), alors que l'auteur de ce travail avait déjà obtenu synthétiquement la lutéoline, mais pas encore à l'état d'entière pureté, la présence d'acétopyrocatéchine



dans les produits de désagrégation de la lutéoline formés par fusion modérée avec la potasse.

Cela permit à l'auteur de cette demande de prix de supposer que cette acétopyrocatéchine est produite, à côté de CO^2, par la désagrégation d'une chaîne d'atomes de carbone que l'on retrouve dans l'acide benzoylacétique et à attribuer, par déduction, à la lutéoline la constitution :



Lutéoline.

Le premier schéma qui semble le plus probable se confirme par le mécanisme même de la synthèse de ce colorant, exécutée comme suit par l'auteur :

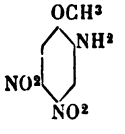
1° Condensation de la méthylcétone de l'éther triméthylique de la phloroglucine avec l'éther méthylique de l'acide vératrique; il se forme de la β-dicétone de la **2, 4, 6, 3', 4'** pentaméthoxybenzoylacétophénone;

2° Celle-ci, bouillie avec l'acide iodhydrique, se déméthyle complètement et se transforme, par élimination d'une molécule d'eau, en lutéoline.

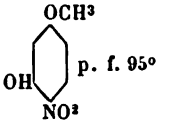
Ce travail est renvoyé à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Dérivés nitrés de l'orthoanisidine. — A la suite d'une récente publication de MM. Raphaël Meldola et Elkan Wechsler sur la dinitroorthoanisidine, et de l'annonce que ces auteurs se proposaient d'en établir la constitution, M. Freyss soumet une étude sur les dérivés mono- et trinitrés de l'orthoanisidine et de leurs produits de transformation, faite, il y a quelques années, au laboratoire des Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. Ces dérivés nitrés ont été étudiés sous le rapport de leur obtention, leur constitution, leurs produits de transformation, et sous celui de la nuance des colorants dérivés.

La préparation de la paranitro- et de la métanitroorthoanisidine fait l'objet d'un brevet de la Fabrique prénommée : D. R. P. 98637, du 5 octobre 1897. La binitroanisidine, p. f. 187°-188°, possède la constitution



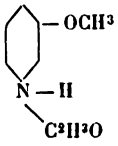
son dérivé acétylique, p. f. 162°-163°, s'obtient, comme seul et unique produit, par nitration de l'acétylparanitroorthoanisidine et de l'acétylmétanitroorthoanisidine; il se forme également par nitration directe de l'acétaniside. Les tentatives pour remplacer dans la binitroanisidine le groupe amine par l'hydrogène avec formation de binitroanisol ont échoué; lorsque la décomposition du diazo se fait en solution sulfurique en présence d'alcool, il se dégage du nitrite d'éthyle et on obtient, avec des rendements presque théoriques, de l'éther méthylique de la mononitrorésorcine



Digitized by Google

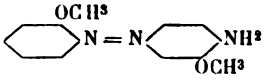
identique au produit obtenu par MM. Weselsky et Benedikt avec la monométhylrésorcine. Cet éther a été transformé en éther diméthylique, p. f. 72°-73°, et en diméthylrésorcine.

La paranitroorthoanisidine donne par ébullition avec les alcalis, le paranitrogayacol, p. f. 103°-104°, obtenu par M. H. Rupe par oxydation du nitrosogayacol. L'éthylation conduit à un éther éthylique, p. f. 85°-86°, qui, réduit et acétylé, donne une méthoxyphénacétine



p. f. à 145°-146°.

Des essais, faits dans le but d'étudier l'influence qu'exerce le groupe nitro dans l'orthoanisidine sur la nuance des colorants, ont encore conduit, entre autres, à la préparation de l'anisidine azo-anisol



p. f. 110°-111°.

de la paranitranisidine azo-anisol, p. f. 172°-173°, de la dinitrodianisidine, p. f. 215°, probablement identique à la dinitrodianisidine décrite, depuis, par M. Paul Starke (*J. pr. Chem.*, **59**, 204-27), mais pour laquelle l'auteur n'indique pas de point de fusion; le dérivé acétylé fond à 260°; M. Paul Starke indique vers 220°. — Le comité demande l'impression de cette étude au Bulletin.

Réélection du bureau du comité, composé du secrétaire et des secrétaires adjoints. Cette réélection aura lieu au scrutin secret le 12 décembre prochain.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

ANILDIACÉT-*o*.-CARBONIQUE (Sur l'acide), par **D. VORLANDER** et **E. MUMME** (*Ber.*, **33**, 3182).

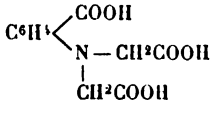
Les auteurs ont remarqué que lors de la formation de l'acide phénylglycine-*o*.-carbonique, il y a formation accessoire d'un acide diacétanthranilique. Ils préparent cet acide, soit en faisant réagir en solution neutre deux à trois molécules d'acide chloracétique sur une molécule d'acide anthranilique, soit en chauffant pendant environ 2 h. les solutions aqueuses des sels de sodium des acides phénylglycine carbonique et chloracétique.

Ce composé cristallise en paillettes ou tables incolores, fusibles vers 212° avec décomposition; ses caractères ne correspondent pas à ceux de l'acide phénylglycine carbonique : c'est un acide très fort, mais qui ne se laisse pas titrer comme tribasique; il ne réagit pas avec l'acide nitreux, et sa solution alcoolique ne donne pas de coloration avec le chlorure de fer; il est susceptible de donner un éther triméthylique, fusible à 62°.

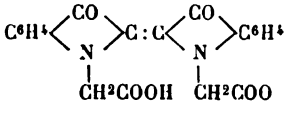
En chauffant l'acide ou l'éther avec un alcali, il y a condensation en un dérivé indoxylique, qui par oxydation acide avec le chlorure de fer donne un colorant ressemblant à l'indigo, teignant la laine, en bain acide, en bleu vert, mais sans valeur par suite de son peu de stabilité.

En changeant les conditions de condensation, on obtient des colorants de différentes teintes, entre autres un violet.

Les auteurs attribuent à l'acide la formule



et au colorant :



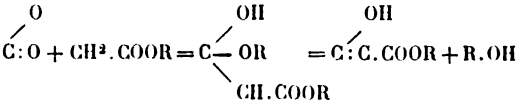
M.-A. D.

MATIÈRES COLORANTES

PHÉNYLGLYCINE-*o*.-CARBONIQUES (Sur les éthers des acides alcoylés), par **D. VORLANDER** et **W. MENSEL** (*Ber.*, **33**, 3183).

Les auteurs ont trouvé que les éthers monoalcoylés, qui par ébullition avec les lessives alcooliques ne se transposent pas en indigo, ont la constitution normale des éthers.

Les éthers dialcoylés sont de même de vrais éthers de l'acide acétphénylglycinecarbonique. Mais, par suite de la condensation de ces éthers en dérivés indoxylés, il y a formation d'indigo. Les groupes COOR et CH²COOR réagissent donc sans agent de condensation, vers une température de 200°, de la manière suivante :

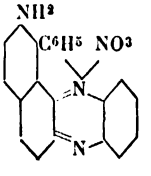


Le rôle de la lessive alcaline, comme du reste celui du sodiuméthyle, consiste uniquement à activer la condensation.

M.-A. D.

ROSINDULINE (Sur le 12e isomère de la) (*Ber.*, **33**, 3276) **et sur la 5-acétamino-β-naphtoquinone** (*Ber.*, **33**, 3295), par **F. KEHRMANN, G. STEINER** et **A. DENK**.

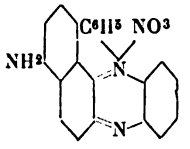
MM. Kehrmann et Steiner ont trouvé que l'acide nitrique pur réagit sur le nitrate de phénylisonaphtophénazonium en donnant un mélange d'au moins deux dérivés mononitrés, dont l'un, qui s'obtient facilement à l'état de pureté, donne, par réduction, l'isorosinduline **10** de la formule :



Digitized by Google

il correspond donc à :

Le second dérivé donne par réduction une isorosinduline nouvelle, n° **12**, de la formule :



Dans les eaux mères, colorées en vert jaunâtre, reste un troisième isomère qui ne correspond à aucune des isorosindulines connues jusqu'ici.

Le bromure de l'isorosinduline n° **12** est moins soluble que celui du n° **10**, ce qui permet de l'obtenir à l'état pur, par cristallisation fractionnée. Il n'est pas très soluble dans l'eau froide, mais bien à l'ébullition, dans l'eau et l'alcool. La solution aqueuse est d'un vert brun sale et sans éclat jaunâtre; la solution alcoolique, d'un vert foncé. Il ne présente pas de fluorescence.

Le bichromate est vert foncé, et cristallise en grains microscopiques. — Le dérivé bromé se laisse acétyler et donne un bromure de l'acétylisorosinduline. — Le sel de platine du dérivé acétylé est rouge et cristallisé en grains.

MM. Kehrmann et Denk ont obtenu facilement cette même isorosinduline par condensation de la **5**-acétamino-β-naphtoquinone avec la phénylorthophénylènediamine. Cette condensation donne naissance à deux acétylisorosindulines, soit essentiellement le dérivé acétylé de l'isorosinduline **12** et, mais en petite quantité (5 %), celui de l'isomère **9**.

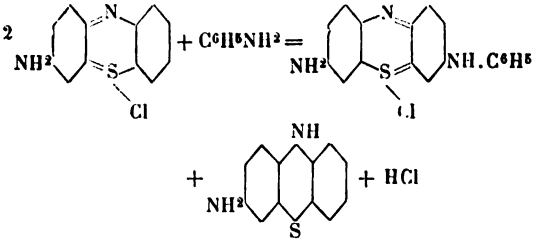
Les auteurs décrivent la préparation de la **5**-acétamino-β-naphtoquinone à partir du **5**-amino-**2**-naphtol, qu'ils acétylent à la température ordinaire au moyen d'anhydride acétique. Ce dérivé monoacétylé, fusible à 213-214°, est ensuite transformé en quinoneoxime par l'acide nitreux ; en réduisant, on obtient le monoacétyldiaminonaphtol qui se laisse facilement transformer en quinone par le bichromate en solution sulfurique.

Cette quinone est assez soluble dans l'eau et les dissolvants organiques. Ses cristaux fondent en se décomposant vers 150-160°.

M.-A. D.

THIONINE (Sur les matières colorantes du groupe de la), par **F. KEHRMANN** et **W. SCHAPOSCHNIKOFF** (*Ber.*, **33**, 3291).

Les auteurs ont autrefois trouvé (1) que l'ammoniaque et les amines grasses et aromatiques réagissent avec une grande facilité sur le **3**-aminophénazthionium (iminothiodiphénylimide découvert par Bernthsen). La réaction est la suivante :



Quant à l'aminothiodiphénylamine formée accessoirement, l'oxygène de l'air suffit à la transformer en thionine.

Cette réaction a permis aux auteurs d'obtenir et étudier des thionines substituées aromatiques, inconnues jusqu'ici. Ils ont pu constater que l'introduction d'un groupe phényle dans un groupe amino exerce le même effet tinctorial que celle de quatre groupes méthyle. La phénylthionine a, en effet, à peu près la même nuance que le bleu méthylène; mais c'est une base faible que, à défaut de l'eau, l'ammoniaque transforme facilement.

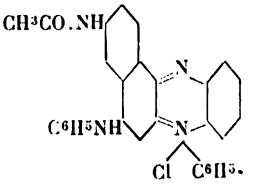
Les auteurs se réservent de continuer l'étude des applications de cette réaction. Ils décrivent dans cet article les sels suivants :

Chlorure, chloroplatinate, bromhydrate, nitrate et bichromate de la phénylthionine (**3**-amino-**6**-anilinophénazthionium). Chlorure et nitrate de l'*o*.-tolylthionine. Chlorure (identique à la « gentianine » de la fabrique Geigy et C°, à Bâle), chloroplatinate et bichromate de la diméthylthionine.

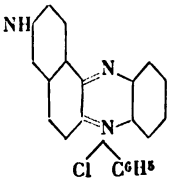
M.-A. D.

ROSINDULINE (Sur le 13e isomère de la), par **F. KEHRMANN** et **M. SILBERSTEIN** (*Ber.*, **33**, 3300).

M. Kehrmann constata qu'en condensant la **6**-acétamine-β-naphtoquinone avec la phényle orthophénylènediamine, le dérivé du phénylisonaphtophénazonium seul se laisse préparer. Pour obtenir le dérivé du phénylnaphtophénazonium, il part de la **4**-anilino-**6**-acétamino-β-naphtoquinone, qu'il condense avec la phénylephénylènediamine. L'isomère



traité par l'acide sulfurique étendu sous pression, se transpose en **8**-amidorosindone, dont le dérivé acétylé, sous l'action du sulfate diméthylique, est transformé en méthylsulfate de **6**-méthoxy-**8**-acétaminophénylnaphtophénazonium. En traitant ce dernier corps par l'ammoniaque en solution alcoolique, on obtient la **8**-acétaminorosinduline. En éliminant alors le groupe NH^2, par diazotation, puis en saponifiant le groupe acétamino, les auteurs obtinrent l'isorosinduline **13** cherchée :



(1) D. P. 96859 du 15 mai 1897.

Digitized by Google

Son bromure cristallise en aiguilles vert grisâtre foncé, solubles avec une coloration rouge brun dans l'eau et vert foncé dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration rouge-sang, passant au jaune vert par addition d'eau, puis au rouge brun par neutralisation.

Ce sel est relativement peu stable; en faisant bouillir sa solution aqueuse, il y a oxydation en aminorosindone; l'aminorosinduline se forme, aussi rapidement, si l'on ajoute de l'ammoniaque à la solution alcoolique du bromure.

Ces deux corps, obtenus jusqu'ici en petites quantités, feront l'objet de nouvelles recherches.

M.-A. D.

CUMARANONE (Cétocumaranone) (Synthèse de la —) et de ses homologues à partir des acides phényloxyacétiques, par **R. STOERMER** et **F. BARTSCH** (*Ber.*, **33**, 3175).

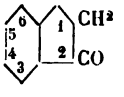
Les auteurs décrivent la formation de la cumaranone à partir de l'acide phényloxyacétique, et se réservent l'étude de synthèses à partir des acides phényloxyacétiques et phényloxypropioniques, substitués ou non.

5 gr. d'acide bien pulvérisé et sec sont introduits dans 15 gr. de benzène anhydre; on ajoute rapidement 8 gr. d'anhydride phosphorique, agite, et chauffe dix minutes au réfrigérant jusqu'à ce que la coloration ait passé au rouge foncé. Après refroidissement, on sépare la couche de benzène et extrait par distillation avec les vapeurs d'eau, opération tant soit peu longue, mais qui donne un produit presque pur, fusible à 101-102°. Le rendement varie entre 5 et 15 °/₀ de la théorie.

Par condensation avec les oxybenzaldéhydes, on obtient des colorants, teignant sur mordants, mais sans valeur pratique.

Comme produit accessoire de la formation de la cumaranone, se forme un colorant brun rouge, sans doute issu de la condensation de deux molécules de cumaranone, par une réaction analogue à celle de l'indoxyle réagissant sur l'isatine pour donner le rouge d'indigo.

Les auteurs obtiennent d'une manière analogue la **6**-méthylcumaranone, la **5**, la **4**-méthylcumaranone, et la **4-6**-diméthylcumaranone; la nomenclature employée est basée sur la même numérotation chez la cumaranone que chez la cumarone, soit :



M.-A. D.

INDIGO (Formation au moyen de la diphényldicétopipérazine), par MM. **KUHARA** et **CHIKASHIGÉ** (*Amer. Chem. J.*, 1900, **24**, p. 167-170).

La diphényldicétopipérazine se prépare par ébullition d'une solution de chloracétanilide (1 mol.) et de potasse (1 mol.) dans l'alcool absolu.

$$2C^6H^5.NH.CO.CH^2Cl + 2KOH = 2KCl + 2H^2O$$
$$+ C^6H^5.N\begin{matrix}CO-CH^2\\CH^2-CO\end{matrix}N.C^6H^5$$

On filtre pour séparer KCl, distille l'alcool; et le résidu lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'éther, est cristallisé dans l'alcool. On fond la diphényldicétopipérazine avec un peu plus de son poids de potasse jusqu'à ce que la fonte soit jaune brun. La solution aqueuse devient bleu à l'air et il se précipite de l'indigo. Il se forme aussi de l'aniline et de l'isocyanate de phényle pendant la fusion.

SUBSTANCES FLUORESCENTES (Contribution à l'étude des). — I. Les dérivés nitrés de la fluorescéine, par **J.-T. HEWITT** et **B.-W. PERKINS** (*Proc. Chem. Soc.*, **16**, p. 178).

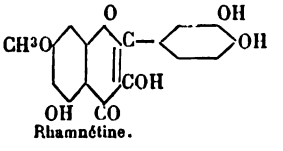
L'absence de fluorescence des sels alcalins de la tétranitrofluorescéine (R. Meyer, *Zeit. phys. Chem.*, 1897, **24**, 468, et Hewitt, *Proc.*, 1900, **16**, 3) pourrait s'expliquer par l'existence d'un tautomérisme entre l'hydroxyl et les groupes nitrés analogues à celui des *o.*- et *p.*-nitrophénols, et qui empêcherait le tautomérisme symétrique, caractéristique de nombreuses substances fluorescentes. Les auteurs ont complété l'étude de la dinitrofluorescéine dont l'hydrate seul avait été analysé jusqu'ici. Le composé anhydre a été préparé par hydrolyse du dérivé acétylé dans de l'acide sulfurique assez concentré (80 °/₀); il est soluble dans le carbonate de soude dilué, en brun orangé sans aucune fluorescence. En chauffant la solution, elle devient bleue, par suite de la formation d'un sel hydraté.

La fusion de la dinitrofluorescéine avec la potasse, en vue de déterminer la position des groupes nitrés, a donné une petite quantité d'un produit fondant à 114°. La nitrorésorcine (OH : OH : NO^2 = **1 : 3 : 4**) fond à 115° C.

L'analyse de la tétranitrofluorescéine indique la formule hydratée $C^{20}H^{10}(NO^2)^4O^6$, contrairement aux nombres de Baeyer; aussi tous les arguments sur la propriété « fluorophorique » du noyau pyronique à propos de ce composé sont sans valeur, puisque ce noyau n'y est pas préservé. Aussi la non-fluorescence de la dinitrofluorescéine non hydratée où le noyau pyronique peut être conservé est significative, car ici la fluorescence serait empêchée par les groupes nitrés seuls.

RHAMNAZINE et RHAMNÉTINE, par **A.-G. PERKIN** et **J.-R. ALLISON** (*Proc. Chem. Soc.*, 1900, **16**, 181).

On connaît la position d'un groupe méthoxyl dans la rhamnazine (éther diméthylique de la quercétine), tandis qu'elle est incertaine dans la rhamnétine (éther tétraméthylique de la quercétine). Par décomposition modérée, la rhamnazine, la rhamnétine et l'éther tétraméthylique de la quercétine, ont donné un dérivé identique de la phloroglucine qui, avec le diazobenzène, forme un composé en aiguilles orangé rouge (p. de f. 251-252°) qui est l'éther monométhylé du benzène-azo-phloroglucine. Il en résulte que la rhamnazine est une méthoxyrhamnétine et que tous deux ont un groupe méthoxyl dans la position (3).



Rhamnétine.

LUTÉOLINE (Sur la), par **A.-G. PERKIN** et **L.-H. HORSFALL** (*Proc. Chem. Soc.*, 1900, **16**, 181).

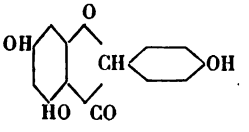
La méthylation de la lutéoline de la gaude fournit deux produits : *a*, p. de f. 191-192°, et un com-

Digitized by Google

posé plus soluble, *b*, p. de f. 161-163°. Ce dernier $C^{15}H^{7}O^{2}(OCH^{3})^{3}$, nouvellement isolé, semble le réel éther triméthylé de la lutéoline, tandis que *a* serait l'éther triméthylé d'une méthyllutéoline due à l'introduction du méthyl dans le noyau ou à la présence de méthyllutéoline dans la gaude. Sa décomposition ménagée donne à côté de l'ac. vératrique un éther monométhyl d'une méthylphloroglucine, dont la combinaison avec le diazobenzène fond à 198-200°. Les sels potassiques et sodiques de la lutéoline ont pour composition : $KC^{15}H^{9}O^{6}$ et $NaC^{30}H^{19}O^{12}$. La gaude contient aussi des traces d'une mat. col. $C^{15}H^{10}O^{5}$ identifiée avec l'apigénine.

GÉNISTÉINE II (Sur la), par **A.-G. PERKIN** (**L.-H. HORSFALL** et *J. Chem. Soc.*, 1900, p. 1310).

Nous avons montré (*Trans.*, 1899, **75**, 830) que le genêt des teinturiers (*Genista tinctoria*) contient à côté de la lutéoline une nouvelle substance, la génistéine, possédant de faibles propriétés tinctoriales. Des produits de décomposition de cette substance : phloroglucine et un acide ressemblant à l'ac. *p*.-hydroxyphénylacétique, nous avions déduit la constitution suivante :



Les nouveaux essais sur cette substance qui font l'objet de ce mémoire ont été exécutés sur 25 gr. dont la préparation difficile s'est prolongée pendant cinq mois.

La génistéine forme, comme la lutéoline, deux éthers insolubles dans les alcalis et qui fournissent des dérivés acétylés : l'un, l'éther diméthoxylé normal, fond à 137-139°; l'autre, (de p. de f. 200-202°) est sans doute l'éther diméthylé de la méthylgénistéine. La formation des acides *p*.-méthoxy et *p*.-éthoxyphénylacétiques prouve que l'acide isolé précédemment était bien l'ac. *p*.-hydroxyphénylacétique.

TEINTURE

KHAKI (Production de nuances) (*Textile World*, 1900, p. 655).

On imprègne la marchandise avec un mélange de viscose et de goudron (100 k. de viscose à 10 % de cellulose, 4 k. de goudron, hydrate d'oxyde de fer fraîchement préparé avec 10 k. de sulfate ferreux, 500 gr. de primuline ou autre colorant, puis eau pour faire 200 k.) en la faisant passer entre des rouleaux exprimeurs. On fixe par vaporisage, 1-2 k. sous pression, ou en plongeant la marchandise 10-15 minutes dans une solution concentrée de sel à l'ébullition. On lave avec une solution oxydante.

Pour les tissus de laine, on immerge la laine imprégnée de goudron et de viscose dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis fixe par ébullition dans un bain de sel (A. P. 655854).

NOIRS DIRECTS et campêche sur le coton brut, par **V.-S. QUIZ** (*The Dyers Bulletin*, 1900, **3**, p. 33).

La pratique aurait montré que tous les noirs directs sont inférieurs au campêche (1). On peut produire une nuance noire avec le campêche à environ moitié prix qu'avec un noir direct. Les noirs artificiels ont entre autres le désavantage de se faner en magasin beaucoup plus que le campêche.

La teinture avec le campêche augmente le poids de la marchandise, tandis que la teinture avec « les anilines » n'ajoute rien au poids et même se traduit quelquefois par une perte. Aussi, malgré l'inertie des fabricants de campêche, grâce à sa supériorité comme colorant, ce produit reprendrait sa réelle place dans la teinture.

Un autre genre qui a rencontré quelque succès, est la production d'effets opaques par impression de pigments blancs (ZnO) en particulier sur satinette mercerisée.

C'est à propos de ce genre que l'on a introduit deux modifications assez heureuses. La première est la substitution d'une caséine soluble (caséine-borax) à la gélatine, et qui ne donne pas des impressions aussi raides que la gélatine. La seconde, d'un intérêt plus général, est l'application de la formaldéhyde dans une atmosphère de vapeur, comme par ex. dans un Mather et Platt; dans ces conditions, la coagulation de la gélatine est très rapide, efficace et économique (environ 7 gr. de formaline 40 % par 30 mètres de tissu). L'impression ainsi fixée résistera à une ébullition de un quart d'heure dans une solution de savon.

La solidité relative des impressions à la caséine est la même qu'avec l'albumine.

Un progrès ultérieur est dû à C. Schœn (E. P. 916, de 1897) qui emploie un composé soluble de formaldéhyde inactif, mais qui se dédouble pendant le vaporisage.

On emploie par ex. la combinaison de la formaldéhyde avec l'ammoniaque (hexaméthylènetétramine) ou avec le bisulfite (en quantité équivalente à 4 % de formaldéhyde sur la gélatine ou caséine employée). L'addition d'alcali ($Na^{2}CO^{3}$) à la couleur d'impression facilite la décomposition.

Tout récemment, Baruch utilise la formaldéhyde formée par passage d'alcool méthylique et d'air sur du platine (B. F. 287 481, *R. G. M. C.*, **4**, 40).

Deux autres procédés d'utilisation de la formaldéhyde dans un différent ordre d'idées : la fixation de certaines couleurs (*Geigy*, B. F. 290 713, *R. G. M. C.*, **4**, 41); et la formation d'un composé stable de l'indigo blanc avec la formaldéhyde (B. F. 287894, *R. G. M. C.* **3**, p. 403).

INDIGO (Fonction des alcalis dans la teinture de l'—), par **A. BINZ** et **F. RUNG** (*Zeits. f. angew. Chemie*, juill. 1900, p. 661).

On n'avait pas déterminé jusqu'ici l'influence de l'alcalinité dans la cuve d'indigo sur la vitesse de la teinture. On savait qu'un excès d'alcali était nécessaire sur la quantité fixée par l'indigo blanc, et qu'une grande quantité d'alcali était défavorable à la teinture.

On a déterminé cette influence de l'alcalinité dans une série d'essais de teinture où l'on a estimé la quantité d'indigo dans le bain avant et après la teinture, la quantité de colorant absorbée par le coton, ainsi que l'alcalinité au commencement et après l'opération. La teinture s'effectuait, avec 15-20 gr. de satinette, dans des cylindres d'environ 800 c. c. de capacité, en l'absence de l'air. Les échantillons sont ensuite exposés à l'air, lavés à l'ac. chlorhydrique dilué, à l'eau, puis séchés à 110° et l'indigotine est extraite avec de l'ac. acétique.

(1) Voy. à ce sujet l'article de M. E. Schell, *R. G. M. C.*, **4**, p. 309.

Digitized by Google

Dans la cuve à la chaux, l'addition de 0 gr. 5 à 1 gr. 4 de soude caustique par litre diminue la quantité d'indigotine absorbée par le coton de 1,6 à 1,3 °/₀; dans un autre essai, à une augmentation de 4 gr. à 7 gr. de soude caustique par litre correspond une diminution de l'indigotine fixée de 2,8 à 1,5 °/₀. Le résultat est analogue dans la cuve à l'hydrosulfite de sodium.

L'addition de chaux à la cuve à la chaux augmente un peu la quantité d'indigotine enlevée par le tissu.

L'alcali se détermine sur 100 c. c. de liqueur pris dans la cuve; on oxyde *complètement* en indigo, ajoute 100 c. c. d'acide HCl décinormal et filtre sur un filtre sec de poids connu. Une partie aliquote de la liqueur claire est titrée avec un alcali en présence de phénolphtaléine. La chaux est précipitée avec de l'oxalate d'ammoniaque et le précipité dosé avec du permanganate, on déduit la chaux de l'alcalinité totale pour avoir la soude caustique.

L'opinion de Georgievics (*Der Indigo*, 1892, 55) que l'indigo blanc quitte l'alcali pour se combiner à la fibre est contredite par les résultats analytiques.

Ainsi les quantités de chaux enlevées avec 0 gr. 0833 et 0 gr. 1434 d'indigo blanc ont été respectivement de 0 gr. 019 et 0 gr. 037; la théorie exigerait pour le sel de calcium de l'indigo réduit : 0 gr. 017 et 0 gr. 030.

Les auteurs se proposent de rechercher si l'excès d'alcali exerce une action destructive pendant l'oxydation de l'indigo blanc sur la fibre ou si l'indigotine déposée est plus lâche au lavage.

Les auteurs décrivent ensuite plusieurs méthodes qui donnent facilement de l'indigo blanc sous forme cristalline; par ex. : réduction de l'indigotine en sol. aq. avec l'hydrosulfite de sodium.

SILICIUM (Nouveaux composés du), par **CHARLES S. BRADLEY** (*Associat. Britt.* et *J. Soc. of Dyers et Col.*, 1900, p. 243).

Ces composés sont des silicures de Ca, Ba, Sr, qui permettent aussi d'obtenir du silico-acétylène. Ils sont analogues aux carbures et ont pour formules $CaSi^2$, $BaSi^2$, $SrSi^2$; le silico-acétylène : Si^2H^2 correspond à l'acétylène. Les silicures se préparent par l'action de la chaleur, dans le four électrique sur un mélange de carbonate ou d'oxyde alcalino-terreux, de silice et d'une quantité de charbon suffisante pour la réduction; on peut aussi employer un mélange de silicate de terre alcaline et de charbon :

$$BaCO^3 + 2SiO^2 + 6C = BaSi^2 + 7CO$$
$$BaO + 2SiO^2 + 5C = BaSi^2 + 5CO$$

Les silicures présentent une fracture cristalline, s'oxydent lentement à l'air, plus rapidement à chaud (en $SiO^2 + BaO$). L'eau les décompose de la façon suivante :

$$BaSi^2 + 6H^2O = Ba(OH)^2 + 2SiO^2 + 10H.$$

$CaSi^2$ se décompose le plus lentement dans l'eau froide.

Le silicure de calcium donne avec les acides dilués un nouveau composé :

$$CaSi^2 + 2HCl = CaCl^2 + SiH^2$$

Le silico-acétylène forme des cristaux jaunes, stables et non explosifs. Il est décomposé par une solution de soude caustique à 20 °/₀ :

$$Si^2H^2 + 2H^2O = 4NaOH = 2Na^2SiO^3 + 10H$$

Chauffé à l'air, il s'oxyde rapidement en $2SiO^2.H^2O$; en tube scellé, il se dédouble en Si amorphe + H. Le silicure de strontium ne le donne pas aussi facilement; le silicure de baryum traité par les acides ne fournit qu'un mélange de produits gazeux et d'hydrogène. Ces silicures, qui peuvent s'obtenir à bas prix si l'on dispose de puissance électrique, pourraient trouver des usages dans les industries tinctoriales comme réducteurs énergiques.

SOIE (Dégommage et blanchiment de la), par **G. ALEXANDER** (*The Dyer et Calico printer*, 1900, p. 100).

Suivant la quantité de gomme ou séricine que l'on a enlevée dans le blanchiment, on divise la soie en trois grandes classes : soie décreusée, soie souple et soie écrue. Le produit du ver à soie ordinaire (*mori Bombyx*) contient environ 30 °/₀ de séricine, la soie tussah (d'autres chenilles que du genre Bombyx) 20 °/₀ seulement. Dans la soie ordinaire, la matière colorante est tout entière combinée avec la séricine, tandis que dans la soie tussah elle pénètre aussi dans la fibre; aussi le blanchiment de cette dernière est une opération plus difficile.

Dans la soie cuite, on a enlevé toute la séricine ; on en a déplacé un seizième dans la soie souple et aussi peu que possible dans les soies écrues. Avant le blanchiment, la soie doit subir un savonnage; pour la soie décreusée, on emploie des bains de savon concentrés et presque bouillants; pour la soie souple, on diminue la concentration et la température des bains; enfin, pour l'écru on les réduit, ainsi que le contact de la soie dans le bain, autant que le permettent les opérations suivantes du blanchiment. Si la soie doit être teinte en nuances claires, le savon doit être de bonne qualité et sans couleur. Les soies chargées sont d'abord lavées avec de l'ac. chlorhydrique dilué avec son volume d'eau pour dissoudre les oxydes métalliques. Pour la soie cuite, on place la soie trois quarts d'heure dans un bain contenant 3 k. de savon et 40 l. d'eau pour 10 k. de soie; puis faire suivre dans un bain renfermant 10 à 15 °/₀ de savon sur la soie pendant la même durée.

Pour la soie souple, on emploie un seul bain à 10 °/₀ de savon, au-dessous de 38°. Pour l'écru, on n'use pas de savon.

Le blanchiment se fait beaucoup au moyen de l'acide sulfureux, soit dans des chambres où le gaz est produit par combustion de soufre, soit en solution que l'on prépare en ajoutant un acide minéral dans la solution d'un sulfite ou bisulfite alcalin. Ce procédé de blanchiment n'est pas satisfaisant, car la soie tend à reprendre sa couleur jaune par lavage.

L'eau oxygénée est bien préférable, et son emploi est des plus simples. On ajoute 20 l. d'eau oxygénée (10 vol.) à 40-50 l. d'eau pour 10 k. de soie; le bain est additionné d'une faible quantité d'ammoniaque ou de borax et après 24 h. on le chauffe pendant 1-2 h. en présence de la soie.

La soie souple se blanchit souvent à l'eau régale. On laisse en contact une ou deux journées un mélange d'ac. nitrique avec cinq fois son poids d'ac. chlorhydrique et amène à une concentration de 3° B. environ avec quinze fois son volume d'eau. Il faut bien faire attention que la soie ne reste pas trop longtemps dans le bain ainsi obtenu : elle prendrait une teinte jaunâtre qu'on ne pourrait plus enlever; aussitôt que la soie devient gris verdâtre, on la retire et lave. Pour rendre à la soie souple son toucher, on la place 1 h. à 1 h. 1/2 dans une solution de crème de tartre (0,4 °/₀) ou on l'immerge 1-2 h. à 75° dans un

Digitized by Google

bain renfermant 10 % d'ac. sulfurique, 0,5 % d'ac. sulfureux, et 2 % de sulfate de magnésie.

Au lieu de blanchir, on teinte quelquefois la soie, c'est-à-dire corrige le jaune au moyen de violet.

Dans les opérations précédentes, il est très important de n'employer que de l'eau douce ; si l'on a une eau dure, il faut la corriger par addition de carbonate de sodium ou d'ammoniaque.

La soie tussah est beaucoup plus difficile à blanchir, la matière colorante étant répartie dans la fibre et de plus la chaux que cette soie renferme présente des inconvénients. Un procédé consiste à enlever d'abord cette chaux avec de l'ac. chlorhydrique dilué ; puis on donne un bain de savon (10-15 %) ; on immerge ensuite pendant vingt-quatre heures dans une solution claire préparée en mélangeant du chlorure de chaux avec une solution de carbonate d'ammoniaque et diluant la liqueur décantée jusque 7° B. On passe maintenant dans un bain d'ac. chlorhydrique (1,5° B.), après 20-30' on rince et finit le blanchiment dans une solution froide d'eau oxygénée et de verre soluble (8 %).

Kœchlin indique un autre procédé : on place plusieurs heures dans un bain bouillant composé de : 100 l. d'eau, 10 k. de soude caustique, 30 k. de savon, 5 k. d'eau oxygénée (10 vol.) et un peu d'ammoniaque.

Il faut toujours se rappeler que le blanchiment n'a pas besoin d'être parfait si les soies doivent être teintes en nuances foncées.

IMPRESSION

FORMALDÉHYDE (Son emploi dans l'impression du calicot), par **W. E. KAY** (*J. Soc. Chem. Ind.*, mai 1900).

L'application principale de la formaldéhyde dans l'impression du calicot est basée sur sa propriété de coaguler ou rendre insolubles les substances albuminoïdes comme la gélatine et la caséine. Geyner a observé pour la première fois en 1893 l'action de la formaldéhyde sur les solutions de gélatine et Hauser trouvait plus tard que la gélatine ainsi coagulée ne se liquéfiait plus à aucune température.

On a essayé d'expliquer ce curieux effet par une condensation moléculaire ou par une diminution du pouvoir absorbant de la gélatine pour l'eau. La faible quantité de formaldéhyde nécessaire rendrait peu probable la formation d'un composé, d'après l'auteur.

La première application industrielle de cette propriété est proposée dans l'E. P. 18237[93] (*Reisner et Hauser*) suivie de nombreuses patentes (E. P. 4276, 4696, 4697 et 23585 de 1894 et E. P. 65, 386, 285 et 1061 de 1895) surtout pour des applications photographiques.

La première application à l'industrie textile est peut-être la suggestion de E. Knecht (*J. Soc. Dyers et Colourists*, 1896, p. 90) d'animaliser les fibres végétales en les imprégnant d'acide lanuginique rendu insoluble par la formaldéhyde.

C'est à la suite des observations de Schering, sur les usages photographiques de la formaldéhyde, que des travaux pour la fixation des métaux et des pigments au moyen de ce réactif étaient entrepris à Thornliebank, pour satisfaire la demande du commerce en impressions de métaux.

Après de nombreux essais, on adopta la méthode consistant à mélanger la poudre métallique à une pâte de 20 % de gélatine ; on imprime à 40-50° et après séchage passe dans une solution de formaldéhyde à 1/2-1 %.

Pour couronner le succès déjà rencontré, il reste à trouver une méthode qui rende la gélatine traitée par la formaldéhyde imperméable à l'eau. Le brevet anglais 25942[97] de Classen donne quelques indications à ce sujet. Cependant, la fixation du métal par la gélatine insoluble est suffisante pour la production d'effets de crépons par l'action de la soude caustique sur les parties non imprimées du tissu. On passe le tissu imprimé dans de la soude caustique ($d = 1,35$), on lave, acidule, lave et sèche.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Nouvelle composition pour la fabrication du celluloïd sans camphre [*J. Chaubet*] (E. P. 20279, 10 oct. 1899-11 août 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 103, B. F. 292933.

Fabrication des albumoses [*D. Finkler*] (E. P. 13096, 23 juin 1899-7 avr. 1900).

Production d'éthers carbamiques [*Bayer*] (E. P. 25069, 18 déc. 1899-3 nov. 1900).

Les éthers carbamiques ou uréthanes de certains alcools secondaires qui jouissent de propriétés soporifiques ont été préparés par l'action de l'urée ou de chlorures carbamiques sur les alcools ou en faisant réagir l'ammoniaque sur les éthers chlorocarboniques. On les obtient encore par les méthodes suivantes : action du chlorure de cyanogène ou de l'acide cyanique sur les alcools ; et enfin au moyen des éthers carboniques neutres et de l'ammoniaque.

Préparation de la tohimbine [*L. Spiegel*] (E. P. 11647, 27 juin 1900-11 août 1900).

La tohimbine est un alcaloïde ($C^{22}H^{30}N^2O^4$ ou $C^{23}H^{32}N^2O^4$, p. de f. 234°) que l'on extrait de l'écorce du tohimbehé exporté du Cameroon. On extrait l'écorce avec de l'acide acétique dilué, on neutralise l'extrait avec Na^2CO^3 et fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Production de dérivés sulfazides [*Usine Chim. de Bdle*] (E. P. 12872, 17 juill. 1900-18 août 1900).

Les méthodes connues pour la production de ces composés ne donnent que de mauvais rendements.

Ce procédé consiste à diazoter les amines en solution chlorhydrique que l'on mélange à du bisulfite de sodium, puis à une solution alcoolique d'acide sulfureux :

Ex : *Phénylbenzène sulfazide.* $C^6H^5.SO^2.NH.NH.C^6H^5$. — On diazote 9 k. 3 d'aniline dans 30 k. d'alcool avec 22 k. HCl (36,5 %) et 7 k. de nitrite de sodium dissous dans 10 l. d'eau, et on mélange au-dessous de 5° C. avec 30 k. de bisulfite de sodium (40 %) et 40 k. d'une sol. d'ac. sulfureux dans l'alcool (30 %).

Digitized by Google

Après quelques heures, on élève la température à 15° et filtre le précipité. Il se dépose encore un peu de sulfazide dans les liqueurs mères après 12 h. de repos.

Les sulfazides se décomposent en solutions alcalines en acides sulfiniques, azote et hydrocarbures.

Combinaisons organiques de saccharine et de bases [*A. et L. Lumière*] (E. P. 25151, 19 déc. 1899-24 mars 1900).

Préparation d'acide ichtyolsulfoniques [*Helmers*] (E. P. 14389, 12 juill. 1899-12 mai 1900).

Perfectionn. aux procédés de fermentations [*E. Barbet*] (E. P. 16159, 8 août 1899-18 avr. 1900).

Perfectionn. à la production des liqueurs alcooliques [*E. Barbet*] (E. P. 16233, 9 août 1899-28 avr. 1900).

Perfectionn. au raffinage de la glycérine et appareil employé [*E. G. Scott*] (E. P. 15159, 22 juill. 1899-5 mai 1900).

Procédé pour la fabrication de dérivés sulfoniques d'hydrocarbures [*Helmers*] (E. P. 17346, 26 août 1899-25 août 1900).

MATIÈRES COLORANTES.

INDIGO. — **Fabrication de l'anilide de l'isatine, d'indigo et de rouge d'indigo** [*Geigy*] (E. P. 15497, 28 juill. 1899-26 mai 1900). Voy. B. F. 291416, *R. G. M. C.*, **4**, p. 77.

Production de l'ac. isatoïque [*Erdmann*] (E. P. 15208, 24 juill. 1899-5 mai 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 78, B. F. 291124.

Préparation de *p.*-chloro-*o.*-nitrobenzaldéhyde et d'indigo dichloré avec le *p.*-chlorotoluène *o.*-nitré [*Badische*] (E. P. 21556, 28 oct. 1899-1er sept. 1900). Voy. B. F. 295815, *R. G. M. C.*, **4**, p. 239.

Préparation d'indigo finement divisé et facilement soluble dans la cuve [*Badische*] (E. P. 23122, 20 nov. 1899-22 sept. 1900). Voy. B. F. 296036, *R. G. M. C.*, **4**, p. 239.

DIVERS. — **Perfectionn. à la préparation des matières colorantes** [*Schœllkopf, Hartford et Hanna C°*] (E. P. 13207, 21 juill.-25 août 1900). Voy. B. F 302420, p. 21.

Matières colorantes azoïques dérivées de la β-dinaphtylamine [*Bayer*] (E. P. 24296, 6 déc. 1899-3 nov. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 238, B. F. 296921.

Production de nouveaux colorants noirs soufrés (*Soc. Saint-Denis*) (E. P. 1150, 18 janv.-3 nov. 1900). Voy. add. du 18 janv. 1900 à B. F. 292400, *R. G. M. C.*, **4**, 237.

Préparation d'alphylsulforhodamines [*Meister*] (E. P. 24953, 15 déc. 1899-3 nov. 1900). Voy. B. F. 295472, *R. G. M. C.*, **4**, p. 238.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Machine à merceriser, encoller, mordancer, laver, teindre, et en général à imprégner les écheveaux** [*B. Cohnen*] (E. P. 14032, 8 juill. 1899-30 juin 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 40, B. F. 290498.

Machine pour le mercerisage des tissus de coton [*Jeanmaire*] (E. P. 14329, 11 juill. 1899-12 août 1899). Voy. B. F. 290665, *R. G. M. C.*, **4**, p. 41.

Machine perfectionnée pour merceriser, apprêter ou teindre des filés ou autres opérations semblables [*J. S. et G. S. Lord*] (E. P. 10943, 25 mai 1899. Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 324, B. F. 297067.

Perfectionn. aux appareils destinés au mercerisage des écheveaux de fibres végétales [*Copley, Marshall, Heaton*] (E. P. 10936, 25 mai 1899. Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 407, B. F. 287998.

Machine à merceriser les tissus de coton sous tension [*E. Simon*] (E. P. 25638, 28 déc. 1899-3 févr. 1900). Voy. B. F. 295677, *R. G. M. C.*, **4**, p. 326.

Nouvelle machine à merceriser les écheveaux [*J. Dolder*] (E. P. 24397. 7 déc. 1899-30 juin 1900). Voy. B. F. 287924, add. du 16 déc., *R. G. M. C.*, **4**, p. 325.

Procédé pour charger les tissus textiles [*W. Brothers*] (E. P. 16647, 16 août 1899-9 juin 1900). Voy. B. F. 298985, *R. G. M. C*, **4**, p. 408.

On précipite du sulfate de chaux dans la marchandise en la passant dans une solution de chlorure de calcium, puis dans une solution de sulfate alcalin.

Procédé et appareil pour blanchir en marche continue les tissus déployés [*W. Mather*] (E. P. 16731, 17 août 1899-11 août 1900). Voy. *R. G. M. C*, p. 105 et 107, B. F. 291822 et 291823.

Perfectionn. aux appareils à blanchir, teindre, etc. [*Lindley et Ashworth*] [E. P. 14528, 14 juill. 1899-14 juill. 1900).

Ces perfectionnements se rapportent aux appareils de l'E. P. 10678[91], appareils complètement clos et qui par suite conviennent bien à la teinture de l'indigo.

Perfectionnements relatifs à la mise en couleur des articles textiles et aux appareils servant à les réaliser [*J. W. Friés*] (E. P. 4994, 7 mars-22 avril 1899). Voy. *R. G. M. C.* **3**, p. 343, B. F. 286601.

Dispositif pour la teinture, l'imprégnation, le blanchiment, le mordançage, etc., des matières textiles [*P. Schirp*] (E. P. 22948, 17 nov.-3 fév. 1900). Voy. B. F. 293982, *R. G. M. C.* **4**, p. 143.

Appareil pour la teinture en noir d'aniline par oxydation sur canettes ou bobines [*L'Huillier*] (E. P. 19365, 26 sept. 1899-1er sept. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 42, B. F. 288188.

Digitized by Google

Procédé de décoloration des chiffons de laine [*G. Roland et F. Peterhauser*] (E. P. 15064, 21 juill. 1899-5 mai 1900).

On fait bouillir 100 k. de chiffons dans 1 500 à 2 000 l. d'eau additionnés de 100 à 150 l. d'une sol. d'hydrosulfite.

Cette solution d'hydrosulfite se prépare en diluant 20 l. de sol. de bisulfite 38° B. avec 180 l. d'eau à 30-40° C. et en ajoutant lentement 4 k. de zinc en poudre.

(*L'emploi de l'hydrosulfite pour cet usage est loin d'être une nouveauté.*)

Perfectionn. aux appareils employés au tannage des peaux [*A. E. Vidal*] (E. P. 11314, 31 mai 1899-31 juill. 1900).

Perfectionn. aux machines pour adoucir le cuir [*J. Ormerod*] (E. P. 23508, 25 nov. 1899-12 mai 1900).

Appareil pour concentrer et sécher les substances organiques [*A. Totte*] (E. P. 22787, 15 nov. 1899-5 mai 1900).

Perfectionn. aux appareils pour traiter les matières fibreuses pour la fabrication du papier [*A. Masson et R. Scott*] (E. P. 5367, 21 mars-2 juin 1900).

Machines à imprimer le papier ou les tissus [*Prebay*] (E. P. 13250, 26 juin 1899-19 mai 1900).

Moyens pour régler la pression entre les rouleaux dans les machines à mangler et à exprimer [*Bradford*] (E. P. 13522, 29 juin 1899-5 mai 1900).

Fabrication de récipients résistant à l'action des acides [*E. Borsari*] (E. P. 14919, 19 juill. 1899-19 mai 1900).

Pour rendre les surfaces inattaquables aux acides, on les recouvre d'un mélange d'amiante et de paraffine.

Moyen pour mettre en position les ressorts des machines à exprimer et à mangler [*H. C. Longsdon*] (E. P. 12914, 21 juin 1899-21 avr. 1900).

Procédé pour le tannage et la teinture [*E. W. Wartenberger*] (E. P. 18755, 16 sept. 1899-25 août 1900).

Les peaux préparées comme d'habitude sont tannées et teintes *simultanément* dans une solution contenant 1,5 °/₀ d'acide picrique et 1,5 °/₀₀ de couleur d'aniline. On peut soumettre ensuite à l'action de l'hyposulfite de sodium et HCl pour supprimer la coloration et les propriétés dues à l'acide picrique.

Procédé continu et rapide pour le tannage des peaux [*Gerberei Gesell*] (E. P. 15652, 31 juill-1899-21 juill. 1900).

Machines pour la fabrication de linoléum incrusté [*E. Batten*] (E. P. 3984, 1er mars-14 avr. 1900).

R. L.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES. — **Procédé d'extraction du cyanogène du gaz de houille** [*Briel*] (add. du 16 juin-3 oct. 1900 au B. F. 277535).

Procédé pour extraire des cyanures alcalins de matières brutes contenant du cyanogène [*Mascoco*] (B. F. 301916, 5 juill.-11 oct. 1900).

Production de nouveaux dérivés du tannin contenant du brome [*Act. Gesell.*] (B. F. 302905, 9 août-6 nov. 1900).

Procédé de fabrication de l'ac. gallique par fermentation du tannin [*J.-A. De la Fontaine*] (B. F. 302854, 7 août-12 nov. 1900).

En résumé : on se sert de mucédinées seules ou en association symbiotique avec des bactéries cultivées à l'état pur avec agitation ou aération continues, dans un milieu aseptique favorable à la sécrétion des diastases qui hydrolysent le tannin.

L'auteur revendique aussi l'hydrolyse du tannin par les diastases des mucédinées et des bactéries, sans l'intermédiaire direct de ces microorganismes.

Purification de l'anthracène brut avec récupération du corps employé comme épurant [*Ernst Wirth*] (B. F. 302998, 13 août-20 nov. 1900).

La séparation du carbazol et de ses homologues s'effectue à l'état de combinaisons nitreuses. L'anthracène brut est traité par l'acide nitreux en présence d'un dissolvant indifférent, dans lequel l'anthracène est difficilement soluble, tandis que les nitrosocarbazols s'y dissolvent facilement.

Dérivés bromés de la série anthracénique [*Badische*] (B. F. 303074, 17 août-22 nov. 1900).

On traite la β-aminoalizarine, en solution sulfurique concentrée et en présence d'acétique glacial, par le brome, à une température de 150° C.

Le bromanthragallol s'obtient en traitant la β-aminoalizarine finement divisée par le brome, en présence d'acide sulfurique dilué.

Nouveau composé amino, dit : acide *m.*-aminotolyleoxamine sulfonique « A » [*Schœllkopf, Hartford et Hanna*] (B. F. 302420, 23 juill.-5 nov. 1900).

100 p. de *m.*-totuylènediamine sulfo, 200 p. d'ac. oxalique et 600 p. d'eau sont chauffées entre 90° et 100° C. pendant 24 h. On filtre les cristaux de *m.*-aminotolyleoxamine sulfo.

C'est une poudre cristallisée blanchâtre avec teinte jaunâtre, très peu soluble dans l'eau. Son diazo est précipité sous forme de beaux cristaux dilués ; il forme, en combinaison avec le sel R, une matière colorante qui teint la laine en rouge vif ou rouge écarlate.

Fabrication d'un nouveau composé amino, dit *m.*-aminotolyleoxamine sulfo « B » [*Schœllkopf, Hartford et Hanna*] (B. F. 302440, 24 juill.-5 nov. 1900).

On part du *m.*-toluylènediamine sulfo de Schwanert que l'on chauffe avec de l'acide oxalique.

Digitized by Google

Production de 1 : 8-aminonaphtol-4-sulfonique [*Badische*] (B. F. 303241, 24 août-26 nov. 1900).

On traite les 1 : 8 naphtylène-diamine-4-sulfonique, soit simultanément, soit successivement par l'acétone et le bisulfite, ou le composé bisulfitique de l'acétone, et on saponifie l'éther sulfureux du 1 : 8-aminonaphtol-4-sulfonique ainsi formé au moyen d'alcali.

Fabrication de l'acide lactique et des produits lactiques au moyen du sérum de lait [*Georges Paul*] (B. F. 303126, 20 août-23 nov. 1900).

En traitant le sérum résiduaire du traitement du lait soit par écrémage, soit par coagulation, on peut obtenir un dérivé complexe, à réactions acides, ayant des propriétés fermentescibles susceptibles d'être utilisées en tannerie, en pausserie, etc., etc.

Fabrication de cellulose acétylée [*Lederer*] (B. F. 301749, 30 juin-11 oct. 1900).

On transforme d'abord la cellulose en hydrocellulose qu'on traite ensuite, en présence d'acide sulfurique, par l'acide acétique anhydre.

Fabrication du salicylate de 4-diméthylamino-1-phényl-2, 3-diméthyl-5-pyrazolone [*Comp. Paris.*] (B. F. 301458, 20 juin-5 oct. 1900).

Production de nouvelles bases aromatiques [*Actien Gesell.*] (B. F. 301451, 20 juin-5 oct. 1900).

On chauffe, à une température modérée, avec l'acide chlorhydrique, sans ou avec addition de formaldéhyde, la méthylènediphényldiamine, ses homologues ou ses dérivés substitués.

Production d'un composé leuco-sulfureux [*Actien. Gesell.*] (B. F. 301240, 14 juin-28 sept. 1900).

On fait dissoudre 24 k. de diaminophénol (OH : NH^2 : HN^2 = 1 : 2 : 4) ou son chlorhydrate avec CO^3Na^2 dans 750 l. d'eau chaude; on y ajoute une solution de 60 k. de sulfure de soude cristallisé et 32 k. de soufre dans 90 l. d'eau, et on fait bouillir au réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction se sépare aussitôt sous la forme de lamelles brillantes que l'on filtre.

La diaminoleucothionoline forme des lamelles brillantes jaunâtres, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther ou le benzène, mais aisément solubles dans les acides dilués, les alcalis caustiques et les sulfures alcalins. Par les agents oxydants, elle est aisément transformée en diaminothionoline dont les sels sont violets avec les acides et bleus avec les alcalis.

Réduction des composés nitreux [*C.-F. Bœhringer et Sœhne*] (add. du 26 juill.-9 nov. 1900 au B. F. 299856).

Réduire les corps azoïques en solution acide en amenant simultanément le courant électrique soit au moyen d'une cathode en étain, soit au moyen d'une cathode inattaquable avec addition soit d'un sel d'étain, soit d'étain métallique en poudre, de manière que l'étain employé se trouve continuellement régénéré.

Réduction des composés nitreux [*Bœhringer et Sœhne*] (B. F. 302587, 3 août-12 nov. 1900).

On réduit des composés nitreux en amines correspondantes, en réduisant les corps nitreux en solution acide, sous l'action simultanée d'un courant électrique, au moyen d'une électrode en métal métallique et avec addition d'un sel de cuivre, de fer, de chrome, de plomb, de mercure ou du métal même à l'état de grande division, de manière à régénérer en même temps soit le métal employé, soit l'ion métallique, suivant la tension de dissolution électrolytique plus ou moins grande du métal.

Procédé de réduction de composés nitreux et azoïques [*Bœhringer et Sœhne*] (B. F. 302587, 30 juill.-6 nov. 1900).

On réduit les corps nitreux et azoïques par Sn et HCl avec récupération de l'étain, en provoquant la formation prédominante de chlorure stanneux $SnCl^2$ au moyen d'étain en excès, et, par électrolyse, on précipite ensuite l'étain de la solution qui résulte de la réduction.

Fabrication de masses colorantes avec des substances végétales ou animales [*Mensik*] (add. du 3 mars-21 juin 1900 au B. F. 296094).

Composé de réduction des composés nitreux [*Bœhringer et Sœhne*] (B. F. 297856, 5 mars-19 juin 1900).

Celluloïd ininflammable (*Sécurité*) [*Peschard et Mestrallet*] (B. F. 298301).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de colorants** [*Bayer*] (B. F. 297367 13 juill.-30 oct. 1900).

On fait réagir le phosgène ($CO\ Cl^2$) en solution alcaline sur les matières colorantes azoïques préparées par combinaison d'un dérivé diazoïque approprié sur un sel amino-naphtol ou d'un aminonaphtol substitué qui ne contient les groupes aminés et hydroxylés ni en position *ortho* ni en position *péri*. Les dérivés correspondants de la thio-urée sont préparés d'une manière analogue par l'action du thiophosgène ($CS\ Cl^2$) ou du sulfure de carbone (CS^2).

Production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de colorants [*Bayer*] (add. du 16 juill.-30 oct. 1900 au B. F. 297367).

On fait réagir le phosgène ($CO\ Cl^2$) ou le thio-phosgène ($CS\ Cl^2$) en présence d'un agent absorbant HCl sur un mélange de deux molécules différentes d'aminonaphtols qui ne contiennent les groupes aminés et hydroxylés ni en position ortho, ni en position péri. On arrive à de nouveaux dérivés de l'urée et de la thio-urée qui sont asymétriquement substitués, qui réagissent avec 1 ou 2 mol. de diazo pour donner des colorants azoïques teignant directement le coton.

Préparation des matières colorantes substantives vertes [*Geigy*] (add. du 16 juill.-30 oct. 1900 au B. F. 298655,).

Dans le procédé décrit au brevet principal, au lieu du phénol, on prend l'α-α_1-aminonaphtol-β_2-β_3-disulfonique (acide H) qui, seul de ses semblables, fournit des colorants bleu verdâtre d'une grande valeur technique.

Digitized by Google

Fabrication de matières colorantes azoïques noires pour coton [*Comp. Par.*] (B. F. 302499, 25 juill.-6 nov. 1900).

Ces matières colorantes azoïques noir violet pour coton s'obtiennent en diazotant avec 1 mol. NO^2 les *p*-aminobenzène-azo-α-naphtylaminesulfoniques obtenus en diazotant la *p*.-nitraniline du *p*.-aminoacétanilide, en les copulant avec des acides α-naphtylaminesulfoniques qui se laissent copuler dans la position « **4** », réduisant complètement, saponifiant ensuite et copulant en solution alcaline les combinaisons aminoazo-diazoïques obtenues avec une molécule d'acide aminonaphtolsulfonique G.

Ces matières colorantes tétrazoïques noires foncées, sont traitées par 1 mol. d'acide nitreux et copulées ainsi avec 1 mol. d'une *m*.-diamine.

Ces mêmes couleurs peuvent s'obtenir en diazotant les acides *p*.-aminobenzène-azo-α-naphtylaminesulfoniques décrites plus haut au moyen d'une mol. d'acide nitreux et en copulant en solution alcaline les combinaisons amino-azo-diazoïques ainsi obtenues avec une mol. d'une chrysoïdine obtenue avec une mol. aminonaphtolsulfonique G diazoté et une mol. d'une *m*.-diamine.

Préparation de colorants azoïques [*Badische*] (B. F. 302877, 8 août-16 nov. 1900).

Ces colorants azoïques, préparés au moyen de combinaisons diazoïques et de *p*.-naphtylène-diaminesulfoniques, n'ont pas trouvé une application, parce qu'ils se décomposent trop facilement. Or on peut rendre ces colorants solides en traitant d'abord l'acide, en solution ou en suspension faiblement acide, par l'acétone, et ensuite, suivant qu'il s'agit de former un colorant diazoïque primaire ou binaire, respectivement par 1 ou 2 molécules d'un diazoïque.

On arrive au même résultat en traitant par l'acétone, les colorants mono ou diazoïques obtenus au moyen des acides *p*.-naphtylènediamine sulfoniques. On peut enfin préparer des colorants monoazoïques des *p*.-naphtylènediaminesulfoniques, traiter ceux-ci par l'acétone et faire réagir sur le produit ainsi obtenu une deuxième molécule de diazoïque.

Ces colorants contiennent le reste de l'acétone attaché à un groupe amine de l'acide diaminé.

OXAZINES. — **Nouvelles matières colorantes dérivées des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre** [*Durand et Huguenin*] (add. du 15 juin-3 oct. 1900 au B. F. 275798).

On fait agir l'acide sulfureux, à l'état de sulfite neutre ou de bisulfite, en autoclave ou vase clos, sous pression à l'abri de l'air, sur les anilidogallocyanines sulfoniques obtenues par sulfonation des gallocyanines résultant de l'action d'un sel d'une nitrosodialcoylaniline sur la gallinilide et ses homologues.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparation des matières colorantes contenant du soufre** [*Geigy*] (add. du 12 févr.-2 juin 1900 au B. F. 286571).

On chauffe en remuant, à 180-190°, 44 k. de *p*.-aminophénol, 40 k. d'oxyazobenzène et 21 k. de soufre. Il y a dégagement d'ammoniaque et d'aniline, mais pas d'hydrogène sulfuré, sauf très peu de sulfure d'ammonium. La réaction est terminée en très peu de temps. La masse se compose de 20 °/₀ de colorant, de 20 °/₀ d'aniline et d'environ 60 °/₀ du nouveau leucocomposé. On l'isole en pulvérisant la masse et la faisant bouillir avec 800 l. d'eau et 100 k. d'acide chlorhydrique à 21 °/₀; on filtre et précipite le leucocomposé par l'acétate de soude ou le carbonate de soude, puis on filtre, presse et sèche. Il renferme 26,37 °/₀ de soufre et possède des qualités basiques et acides.

Les oxydants, en solution acide, donnent un noir soluble dans les alcalis caustiques en couleur noire. Les solutions alcalines se colorent par l'influence de l'oxygène de l'air en noir bleu. Par la fusion ultérieure avec le soufre, le composé est transformé nettement dans le colorant noir décrit dans l'add. du 5 juill. 1899 au B. F. 286271.

Par les réducteurs (Zn et HCl), il dégage l'hydrogène sulfuré. Ce produit possède encore les mêmes réactions avec les oxydants, et il contient encore 21,6 °/₀ de soufre.

Ces deux composés auraient les formules suivantes :

Composé primaire.....	$C^{36}H^{31}N^5S^7O^6$
— réduit.....	$C^{36}H^{31}N^5S^5O^6$

La réaction peut être expliquée par l'équation suivante :

$$4C^6H^4\begin{cases}OH\\NH^2\end{cases} + 2C^6H^4.N{=}N.C^6H^4.OH + 7S = 2C^6H^5.NH^2 + NH^3 + C^{36}H^{31}N^5S^7O^6$$

En chauffant, 1/4 h., à 180-200°, 44 k. de *p*.-aminophénol et 15 k. de soufre, et faisant bouillir la masse avec 700 l. d'eau et 40 k. HCl, puis filtrant et précipitant, on a un leucocomposé du noir Vidal, différent du leucocomposé précédent et aussi du leucothionol.

En effet, l'analyse a donné 23,09 °/₀ de soufre, et pour le produit de réduction 17,91 °/₀, tandis que le leucothionol exige seulement 13,8 °/₀. Des analyses complètes ont mené aux formules sommaires suivantes :

1. Composé primaire...	$C^{24}H^{21}N^3S^4O^4$
2. — réduit.....	$C^{24}H^{21}N^3S^2O^4$

Dérivés soufrés des indophénols à l'état pur [*Ind. Chimique*] (add. du 3 avril-23 juill. 1900 au B. F. 298075).

Au lieu de laver seulement les indophénols soufrés à l'alcool et à l'eau, on les traite en outre avec de l'eau chargée de peroxyde d'hydrogène, de l'air ozonisé, ou de l'air et de la vapeur d'eau. Il se produit un fort échauffement de la masse avec formation simultanée d'aldéhyde acétique, et on obtient des colorants dont la dissolution dans une solution aqueuse de sulfure de sodium offre une coloration bleue plus violacée que celle obtenue avec les produits du brevet principal et qui teignent le coton en nuances violet bleu plus pures que celles obtenues avec les produits du brevet principal.

PHTALÉINES. — **Production de colorants tirant sur mordants appartenant à la série des phtaléines** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 302725, 2 août-12 nov. 1900).

On dissout, à 90° C., 28 k. 5 de diméthylaminooxybenzoylbenzoïque (B. F. 245593) dans 120 k. sulfurique à 66° et 30 l. d'eau. On chauffe à 100° C. et on introduit peu à peu 15 k. de pyrogallol, en

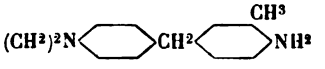
Digitized by Google

montant à 110° C. On laisse réagir pendant 4 à 5 h., puis dissout dans 200 l. d'eau chaude. Le colorant se sépare en forme de cristaux, difficilement solubles dans l'eau froide, mais facilement en rouge dans l'acide acétique dilué. Dans les alcalis, il se dissout facilement avec une coloration violet bleuâtre. Il teint la laine mordancée au chrome en violet bleuâtre.

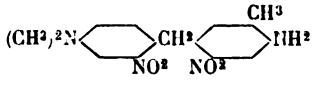
En remplaçant le pyrogallol par l'acide gallique, le tannin ou l'acide gallamique, etc., on obtient des colorants possédant à peu près les mêmes qualités.

ACRIDINE. — **Préparation de nouveaux colorants de la série de l'acridine et de nouveaux produits intermédiaires pour la production de ces colorants** [*Bayer*] (B. F. 301256, 14 juin-29 sept. 1900).

Ex. I: 24 k. de diméthyldiaminophényl-*o*.-tolylméthane :



sont dissous dans 200 k. SO^4H^2 (à 66° B.). On introduit lentement 215 k. NO^3H (à 40° B.) dans 50 k. SO^4H^2 monohydraté en agitant, et ne dépassant pas 5° C. On verse sur de la glace et neutralise le composé dinitré formé :



Par une cristallisation dans l'acétone, est en paillettes rouges fondant à 159-160° C.

Ce composé dinitré est réduit, et ses sels sont transformés en dérivés de l'acridine, en les chauffant avec de l'eau en vases clos ou ouverts, en présence d'acide ou de $ZnCl^2$.

L'oxydation des leucobases obtenues s'effectue déjà par l'action de l'air. On termine par le perchlorure de fer, etc.

La couleur est facilement soluble dans l'eau froide en orangé jaunâtre ; sur cuir, elle donne des nuances jaunes.

INDIGO. — **Traitement des plantes indigofères par les diastases** [*Gueugnier et Valette*] (B. F. 302169, 13 juill.-25 oct. 1900).

Pour extraire l'indigo, on emploie une diastase oxydante (laccase, tyrosinase, ferment de la gomme arabique) ajoutée à la cuve d'oxydation pour effectuer la formation et la précipitation de l'indigo.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE: 1° APPAREILS. — **Perfectionnement aux appareils à traiter les matières textiles par circulation des fluides** [*Robert Weiss*] (add. du 3 juill.-19 oct. 1900 au B. F. 295947).

Un robinet doseur est relié d'une part au moyen du tuyau *b* au réservoir (non représenté) renfermant le liquide concentré et, d'autre part, au moyen du tuyau *e* au récipient F à réserve de liquide du brevet principal ou à celui M du même brevet. La clef creuse de ce robinet occupe, à l'ordinaire, la position indiquée au dessin, et renferme une quantité de liquide concentré, correspondant à sa capacité intérieure. Si l'on veut, par exemple, augmenter la concentration du liquide en circulation, déjà partiellement épuisé, on tourne la clef *a* du robinet de 180°, afin d'interrompre la communication de l'espace antérieur de cette clef avec le réservoir à liquide concentré et mettre ledit espace intérieur de la clef *a* en communication avec le récipient F à réserve de liquide, pour faire passer le liquide concentré renfermé dans la clef *a* dans le récipient F et le

Fig. 1.

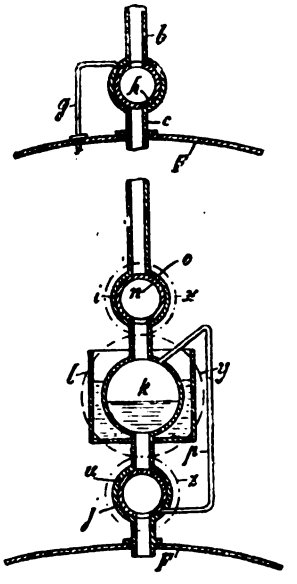


Fig. 2.

mélanger avec le liquide de traitement. Pour faciliter la vidange de la clef *a* dans le récipient F et une ouverture latérale *h* de la paroi de la clef creuse *a*.

Lorsque les clefs des robinets doseurs se trouvent dans la position de la figure 2, un orifice *n* de la clef du robinet doseur supérieur *i* se trouve en regard d'un orifice *o* de même dimension du boisseau dudit robinet. Le liquide concentré renfermé dans la clef creuse de ce robinet passe dans le récipient intermédiaire *k*, et cela en même temps que la clef du robinet doseur *j*, alimenté de liquide par le récipient *k*, décharge son contenu dans le récipient F. Si l'on tourne à 180° les clefs des deux robinets, l'espace intérieur de la clef du robinet doseur *t* est mis en communication avec le réservoir à liquide concentré et l'espace intérieur de la clef du robinet *j* est mis en communication avec le robinet intermédiaire *k*.

Un nouveau système d'appareil à air comprimé pour teindre les textiles à l'état quelconque de préparation [*Lespers*] (B. F. 301870, 6 juill.-11 oct. 1900).

Le bain de teinture circule tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, à une faible pression et à vitesse variable suivant le genre de teinture et la qualité de la marchandise, et cela, sans brusque changement, ce qui provient d'une disposition spéciale de la valve

Digitized by Google

de distribution, dont dessin ci-contre, permettant au magasin de descendre ou monter par la simple loi de l'équilibre des liquides, d'où pas de déplacement des textiles dans le magasin.

Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

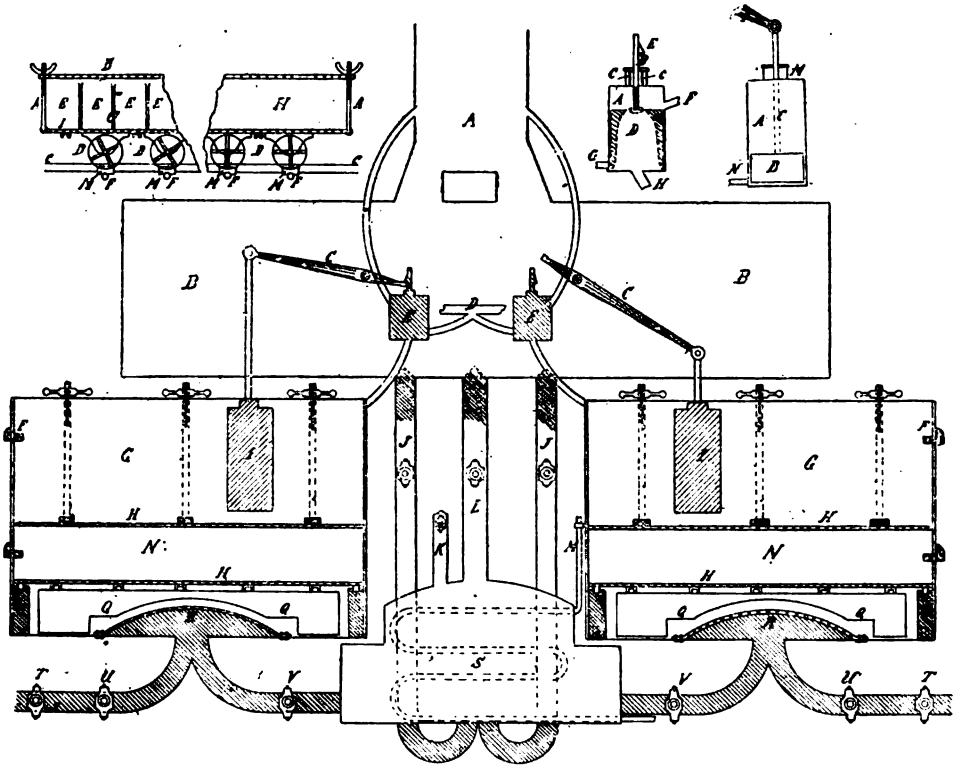


Fig. 3.

Fig. 3. — *A*. Tuyau d'aérage communiquant avec la toiture; *B*. Bac superposé pour recevoir le bain des deux bacs de dessous ; *C*. Levier; *D*. Air comprimé ; *E*. Valve ; *F*. Ouverture du bac sur le côté ; *G*. Bac à teindre ; *H*. Tôle perforée; *I*. Flotteur ; *J*. Tuyau d'alimentation et de refoulement ; *K*. Tuyau de vide d'air ; *L*. Tuyau à eau chauffée ; *M*. Prise de vapeur; *N*. Matières à teindre; *O*. Tresse élastique ; *Q*. Support ; *R*. Crépine en tôle perforée ; *S*. Bâche de chauffe au moyen d'un serpentin ; *T*. Valve de vidange; *U*. Prise d'eau ; *V*. Robinet de fermeture.

Fig. 4. — *A*. Vis de serrage ; *B*. Tôle perforée dessus du magasin ; *C*. Rail en U sectionné; *D*. Roues supportant le magasin; *E*. Pots pour les bobines; *F*. Excentrique faisant remonter la section M ; *G*. Magasin à bobines ; *H*. Magasin à textiles bruts ou préparés ; *I*. Fond en tôle perforée renforcée; *M*. Section du rail permettant au magasin de reposer la tresse élastique.

Fig. 5. — *A*. Corps de la valve cylindrique ; *B*. Tige de la valve; *C*. Calfat de la valve; *D*. Bouchon creux avec ouverture sur le dessus; *E*. Ergot mobile fixé sur la tige; *F*. Echappement ; *G*. Air comprimé ; *H*. Communication avec le bac à teindre.

Fig. 6. — *A*. Corps cylindrique ; *B*. Flotteur libre ; *C*. Tige du flotteur; *E*. Levier faisant manœuvrer la valve ; *M*. Communication avec le haut du bac ; *N*. Communication avec le milieu du bac.

Le fait d'un vide brusque en dessous de la marchandise et pression de demi-atmosphère sur le dessus, assure l'essorage complet dans l'appareil et supprime ainsi le passage de la marchandise teinte dans les turbines.

Procédé pour empêcher le dégagement de vapeur aux appareils bouilleurs [*Schlobach et Wentzlau*] (B. F. 302030, 10 juill.-20 oct. 1900).

Revendications. — Le procédé consistant à diriger à la surface du liquide en ébullition de l'air chaud par courants allant du bord du bouilleur vers le centre.

Le bouilleur *g* est entouré d'un espace libre *b* créé par la maçonnerie *m* ou par une chemise ou enveloppe spéciale *d*, dans lequel espace de l'air froid arrive par en bas par des canaux *k* ou par des orifices *i*, s'y chauffe et passe par-dessus le bord du bouilleur par une fente, soit circulaire et ouverte, soit entre-coupée sous forme de canaux, pour se diriger vers le centre du bouilleur.

La fente ou les canaux entourant le bord du

Fig. 7. Fig. 9.

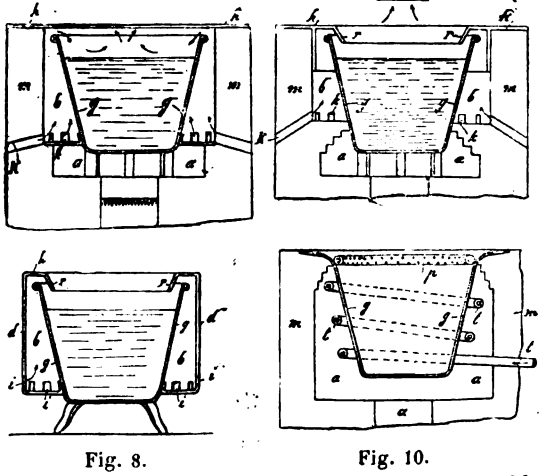


Fig. 8. Fig. 10.

bouilleur sont couverts à une distance convenable

Digitized by Google

par une plaque *h* pouvant être plane ou avoir un bord intérieur *r* incliné vers le bas.

L'adduction de l'air chauffé par une conduite tubulaire *p* disposée au bord du bouilleur *g* et pourvue d'orifices de sortie à la surface inférieure, laquelle conduite est en communication avec une conduite *t* traversant le foyer *a* et communiquant par l'autre bout avec une soufflerie.

La récupération de la colonne d'air fortement chauffé et sec qui, par suite de l'application du procédé décrit sous 1°, monte au centre du bouilleur, cette colonne d'air étant recueillie par une conduite *y* portant en bas un entonnoir *g*.

Appareil à force centrifuge et à courant continu du bain à mordancer, à teindre et à eau [*Wunsleben*] (B. F. 301871, 27 juin-11 oct. 1900).

Machine à force centrifuge dans laquelle l'enveloppe extérieure *a* est pourvue, afin d'obtenir une circulation du bain à travers les matières fibreuses,

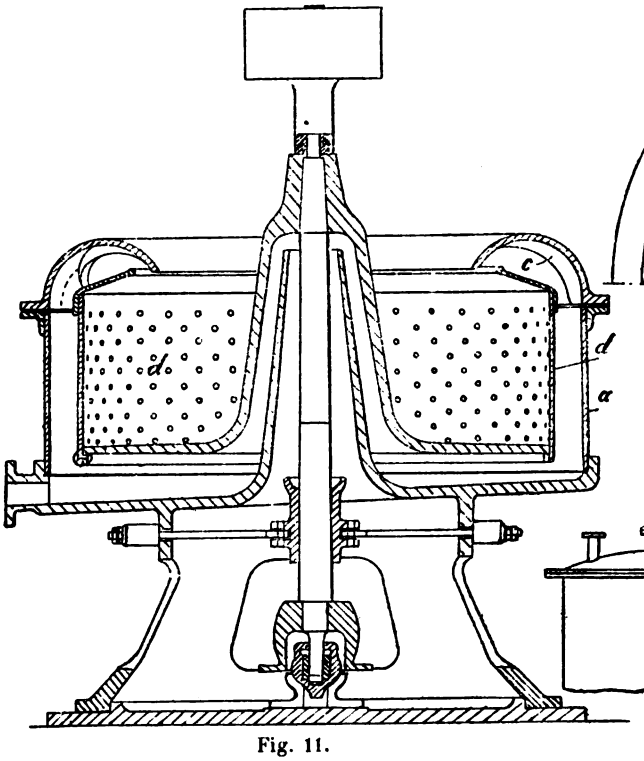


Fig. 11.

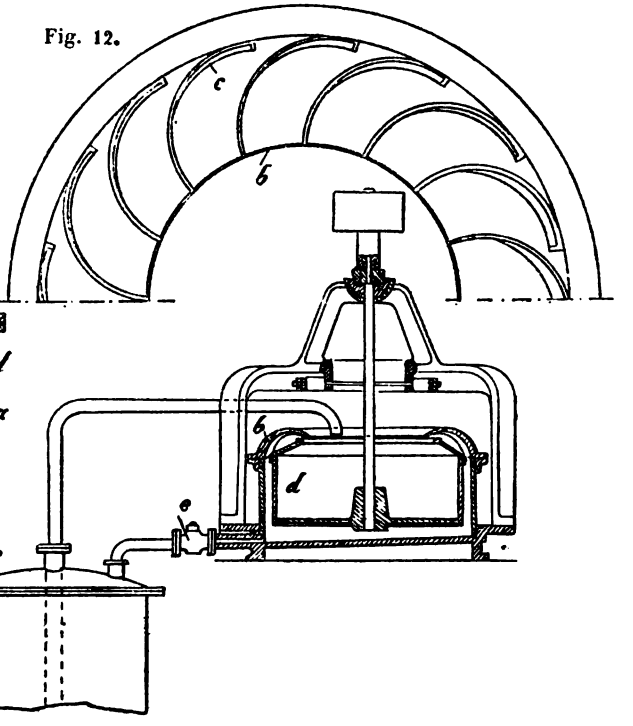


Fig. 12.

Fig. 13.

en haut d'un couvercle annulaire voûté *b* qui est muni à l'intérieur de nervures conductrices *c*, et qui s'étend par-dessus le bord intérieur de la chaudière perforée *d* ouverte dans l'enveloppe de la chaudière, et ramené par le couvercle dans la chaudière perforée.

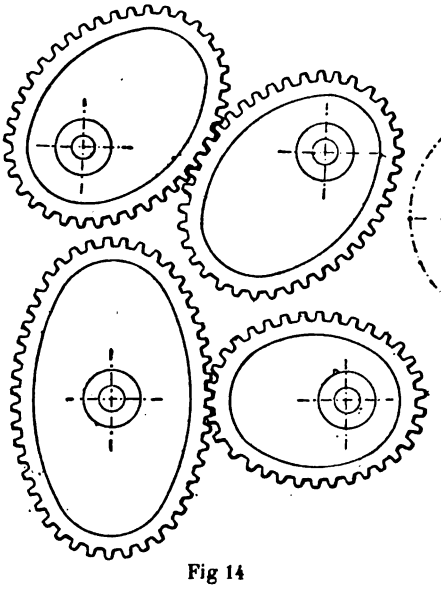


Fig 14

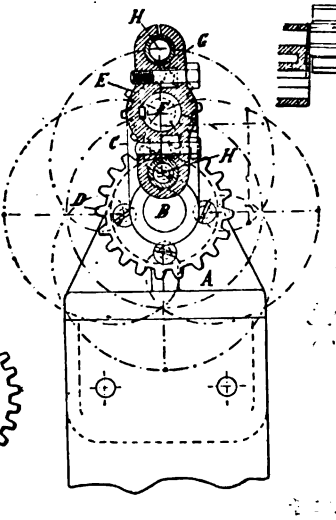


Fig. 15.

Fig. 17.

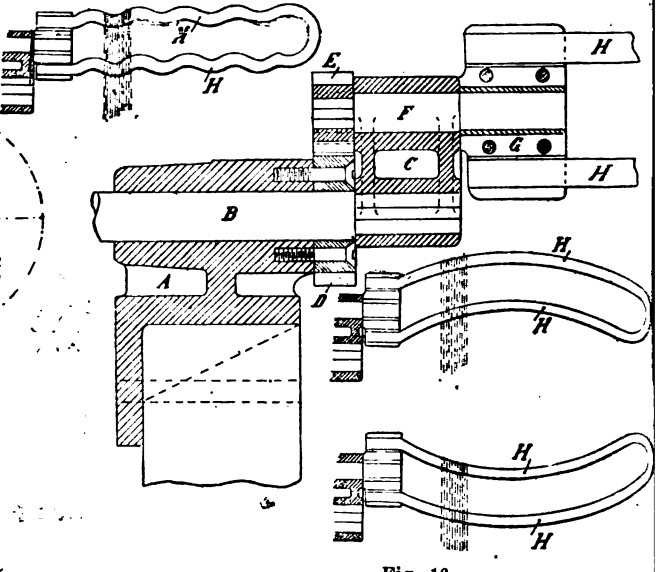


Fig. 16.

Perfectionnement dans les appareils à teindre et à laver toutes matières filamenteuses [*Corron*] (B. F. 302472, 26 juill.-6 nov. 1900).

La commande des porte-mateaux, au lieu de se faire comme précédemment (soit par rotation simple, soit par rotation produite à la façon de manivelle),

Digitized by Google

se fait soit à l'aide d'engrenages elliptiques de formes, de dimensions appropriées (fig. 14), soit au moyen d'engrenages planétaires disposition pouvant être employée par commande par engrenages planétaires.

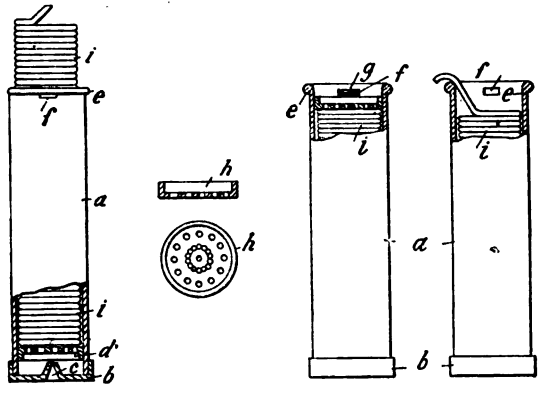
Pour permettre également de mouvementer les fils dans leurs déplacements sur leurs porte-mateaux et assurer à ces fils une marche régulière en évitant le frottement des guides et le frottement aussi de ces fils sur les parois des barques, les porte-mateaux sont convexes ou concaves (fig. 16) ou ondulés en forme de chicane (fig. 17).

Ces dispositions offrent le grand avantage de désagréger et séparer constamment les fils entre eux pendant leurs déplacements sur leurs porte-mateaux et conséquemment permettre une pénétration plus homogène et plus intime des produits tinctoriaux ou de lavage pendant les divers traitements auxquels ils sont soumis.

Pot d'étirage pour le blanchiment et la teinture [*Honegger*] (B. F. 299776, 28 avr. 1900-16 août 1900).

Le pot consiste (fig. 18 à 23) en un récipient cylindrique *a* ayant sur le fond *b*, au centre, un pivot creux de préférence conique *c*, et au-dessus de celui-ci un faux fond perforé *d*. En dessous du bord supérieur *e*, il y a deux côtés dans la paroi du cylindre, une ouverture en forme de fente *f* dans laquelle on enfonce une broche ou un

Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21.



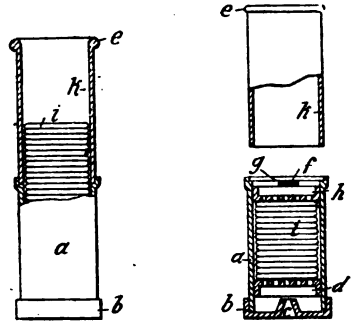


Fig. 22. Fig. 23.

coin *g* pour retenir le couvercle de fermeture perforé *h*.

Le pot venant du banc d'étirage est fermé au sommet en posant le couvercle perforé *h* (fig. 19) sur la balle surélevée I, en abaissant tous les deux jusqu'en dessous du bord *e* et en enfonçant les broches *g* dans les fentes *f*, (fig. 20). Les pots sont introduits en grand nombre dans la chaudière en les emmanchant par leur siège *c* sur un siège de même hauteur de cette chaudière. Celle-ci a un couvercle fermant hermétiquement et portant un robinet de rentrée d'air; elle a en outre une tubulure latérale d'entrée, une tubulure latérale de sortie et entre ces deux tubulures un faux fond perforé avec pivot creux au-dessus de chaque trou pour y emmancher les pots. En injectant à travers la tubulure d'entrée un liquide: lessive, chlore, acide, mordant, matière colorante, ou eau de rinçage, sous pression, il pénétrera à travers les pivots creux, et traversera, uniformément divisé, les balles de bas en haut et sortira du pot par le couvercle profond *n* pour rentrer dans la chaudière au-dessus de son faux fond et en sortir par sa tubulure de sortie de manière analogue.

Les rubans chargés du couvercle en plomb sont à l'abri de toute détérioration pendant le passage des liquides et seront toujours couverts de liquide.

Le blanchiment et la teinture terminés, on retire les pots de la chaudière *e*. On enlève le couvercle, on les replace sans rien changer, dans la machine qui retirera alors des pots les rubans étirés (fig. 21) et leur fait subir le travail complémentaire. Les pots sont en matière à l'épreuve de la lessive, du chlore, des acides, etc. Ils peuvent se faire en deux pièces (fig. 22 et 23).

2° PROCÉDÉS. — **Nouveau procédé de teinture à l'aide de colorants soufrés** [*Bayer*] (B. F. 302338, 19 juill.-29 oct. 1900).

On remplace, dans le bain de teinture, les sulfures alcalins par des sulfhydrates alcalins ou alcalino-terreux, comme par exemple le sulfhydrate de sodium Na^2S.

Bien que cette substitution de Na^2S paraisse insignifiante, chimiquement parlant, les teintures obtenues d'après ce procédé seraient parfaitement unies, sans taches et ne déchargeraient plus au frottement, l'aspect roux serait complètement évité, etc.

Procédé de purification de la saponine obtenue avec de l'écorce de quillai [*Richard Sthamer*] (B. F. 301975, 7 juill.-19 oct. 1900).

IMPRESSION. — **Une nouvelle machine à chiner les fils textiles de toutes nuances, et suivant divers coloris** [*Ernoult*] (B. F. 299238, 13 avr. 1900-30 juill. 1900).

Une table en bois A, montée sur pieds, reçoit deux flasques B métalliques, dont l'évidement central est garni d'entretoisement en bois C, deux arbres ont leurs coussinets portés sur les bois C, l'arbre inférieur D porte une série de disques métalliques à bords légèrement arrondis E à périmètres convexes, l'arbre supérieur H porte une autre série de disques métalliques à périmètres concaves I, immédiatement superposés aux disques E; des rondelles M et N, d'un diamètre plus petit que les disques précédents, entretoisent ceux-ci sur leurs arbres respectifs, tous ces disques et rondelles portent une encoche leur permettant de coulisser sur les clavettes engagées dans les arbres D et H, et de varier leurs écartements respectifs.

Une table inclinée G présente une série d'orifices en quinconce, recevant des réservoirs cylindro-coniques I pour les couleurs; ces réservoirs sont reliés inférieurement à des tubes K au moyen d'ajutages à écrous F et par ces tubes K déversent à certains moments, sur les disques I imprimeurs, une certaine partie de leurs couleurs respectives; l'ouverture ou la fermeture des tubes terminés en sifflet près des disques I se fait au moyen des palettes P montées sur les tubes avec une articulation en O.

Toutes les palettes articulées P sont reliées à un bord d'une traverse R, pivotant autour des axes de ses extrémités, de petits ressorts à boudin S, fixés à une traverse T, formant traction sur les queues des palettes P, pour les obliger à obturer les extrémités des tuyaux K. Deux leviers U fixés sur la traverse R reçoivent l'action de doubles cames V calées sur l'arbre H et à ses extrémités. Le rôle de ces cames V consiste à repousser, par chaque

Digitized by Google

rotation de l'arbre H, deux fois les leviers U, à faire osciller, par suite, la traverse R et les palettes P ; par conséquent à chaque rotation de l'arbre H nous obtenons deux fois l'ouverture des tubes K, ou deux écoulements de liquides tinctoriaux, sur les disques concaves I.

Un gros ressort central X rappelle la traverse R, dans sa position horizontale, chaque fois que les leviers U ne sont pas repoussés par les doubles cames V.

Des cuillers Y régularisent la distribution des couleurs sur les disques I, suppriment les empâtements; d'autres cuillers Z ramassent sur les disques inférieurs E l'excédent des couleurs entraînées pour les déverser dans les bacs ou godets Q.

Les écheveaux de fils tendus comme par les tringles *b* et intercalés entre les réglettes *d* sont entraînés avec ces dernières par les rubans sans fin *e* entre les disques I et E, reçoivent leurs teintes des disques supérieurs I ou imprimeurs, sortent par la droite de la machine (Voy. fig. 24), guidés dans leur course par les tringles *b*, lesquelles viennent s'appuyer sur la barrette *s* et sont finalement recueillis par un ouvrier qui les dépose ensuite en un endroit convenable pour les sécher.

Chaque rotation de l'arbre H amène deux distribu-

Fig. 24.

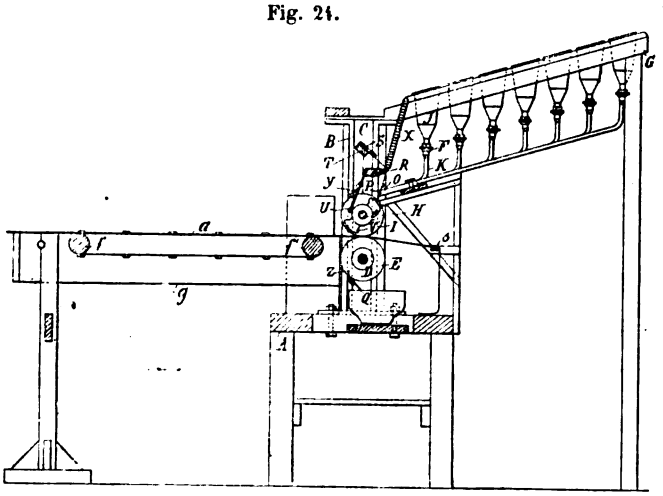
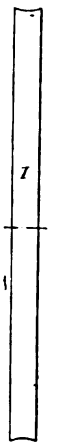


Fig. 27.



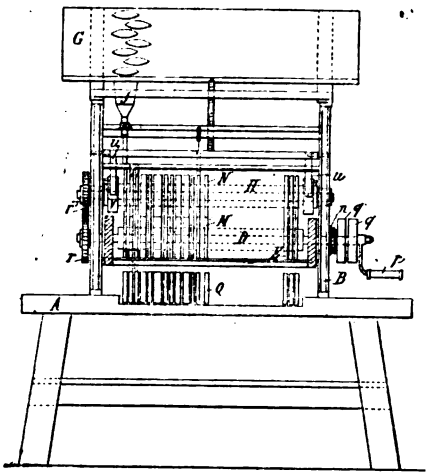


Fig. 26.

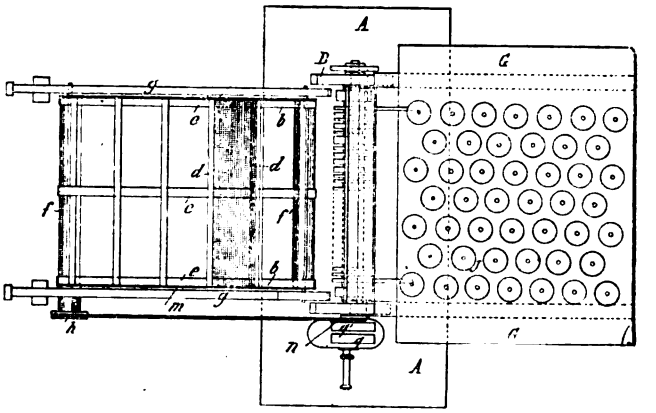


Fig. 25.

tions de matière tinctoriale, distributions régularisées par les cuillers *y*, l'excédent de matière tinctoriale trouvée sur les disques inférieurs E est recueilli par les cuillers Z et déversé dans les bacs Q. On peut par ce procédé chiner rapidement, et avec un grand nombre de couleurs variées, les écheveaux de fils avec des zones teintes et des zones neutres de diverses; largeurs il s'agit simplement d'avoir des disques I, E, M, N, de largeurs diverses, et de les combiner suivant l'effet que l'on veut produire.

Perfectionnements apportés aux machines pour l'impression des tissus [*Muller*] (B. F. 302993, 13 août-20 nov. 1900).

Pour éviter les inconvénients du réglage à la main, on fait effectuer ce réglage par l'ouvrier chargé de la conduite de la machine, sans qu'il soit obligé de quitter sa place et sans qu'il coure de danger, ledit réglage s'effectuant par une transmission de mouvement à distance, l'ouvrier n'ayant aucun accès aux différentes roues de rapport qui peuvent ainsi être complètement placées dans des carters ou boîtes appropriées.

Machine à décalquer sur rouleaux des dessins aux encres grasses ou autres [*Dejey*] (B. F. 301227, 13 juin-28 sept. 1900).

Fonctionnement. — Le rouleau A devant recevoir le décalque étant placé sur les paliers R, le dessin fait avec des encres grasses ou autres est fixé sur le rouleau intermédiaire D et est piqué à l'endroit, ce qui permet d'en faire très exactement le raccord. Ce raccord étant fait, le rouleau D est pressé fortement à la ligne de jonction de la feuille du dessin contre le rouleau A, puis les manivelles T étant tournées,

Digitized by Google

la feuille fixée sur le rouleau D se déroule en se retournant et s'applique sur le rouleau A dans une position tout à fait identique, mais du côté portant le dessin.

On retire alors de la machine le rouleau D et l'on continue à rouler en avant et en arrière, jusqu'à ce que le décalque soit parfait ; après quoi on enlève la feuille du rouleau A qui laisse apparaître le dessin décalqué.

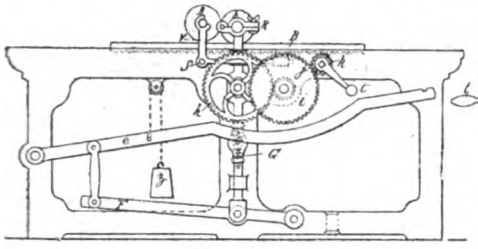


Fig. 28.

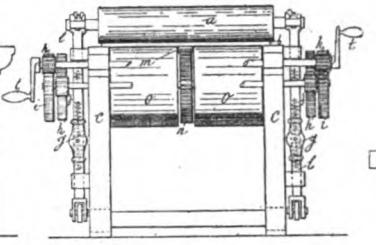


Fig. 29.

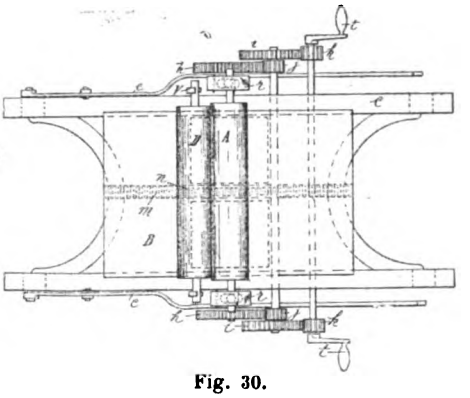
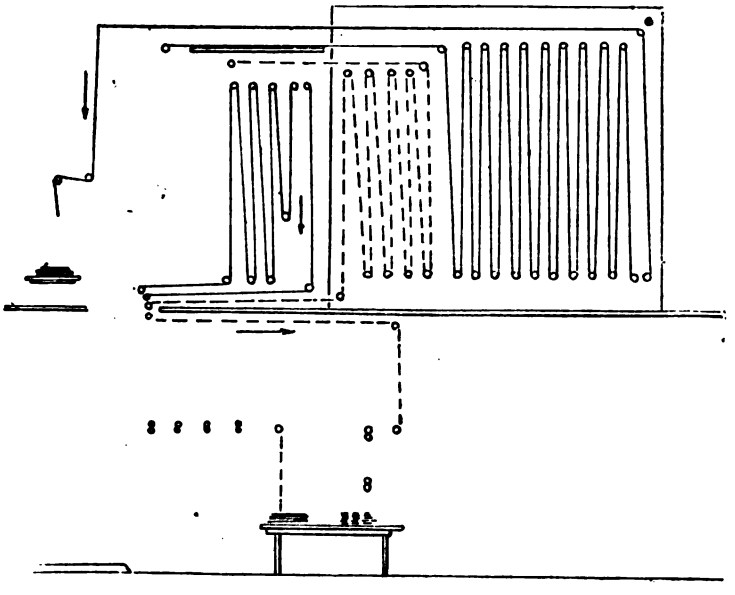


Fig. 30.

Procédé et dispositif pour empêcher la détérioration des feuilles employées dans l'imprimerie sur tissus [*Pawlowiez et Tymowiski*] (B. F. 302165, 13 juill.-23 oct. 1900).

Cette invention supprime l'oxydation et la fixation de la couleur d'impression sur les feuilles d'assise pendant la dessiccation, de façon que les fibres de ces feuilles ne soient plus détériorées.

Fig. 31.



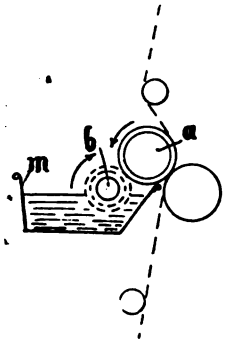


Fig. 32.

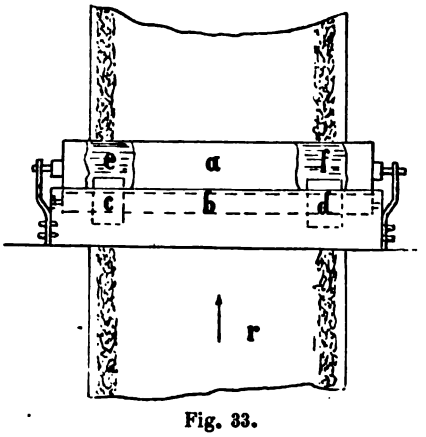


Fig. 33.

Les feuilles sont traitées, c'est-à-dire saturées avant leur entrée dans le dessiccateur d'une solution qui empêche l'oxydation et la fixation de la couleur d'impression. Ainsi, pour le noir d'aniline ainsi que pour les substances tannantes, on emploiera une solution faible de soude (Na^2CO^3), de soude caustique ($NaOH$), d'acétate de sodium ($Na^2C^2H^3O^2$) d'ammoniaques et d'alcalis analogues.

Les figures 31 à 33 montrent le schéma du dispositif d'imprimerie avec dessiccateur.

MACHINES, APPRÊTS. — **Nouvel effet de moire et procédé d'obtention** [*Gauthié*] (B. F. 300594, 25 mai-10 sept. 1900).

L'appareil se compose d'un cylindre métallique creux ou plein, cannelé au grain désiré, mais non gravé, d'un cylindre en papier monté sur un axe métallique creux, de manière à pouvoir être chauffé intérieurement. En faisant tourner ces cylindres l'un sur l'autre, avec une pression suffisante, le cylindre en papier prend le grain du cylindre métallique. On dessine alors à sa surface le dessin à reproduire et au moyen de poinçons de diverses formes on enfonce les parties qui doivent être réservées sur le tissu de manière à former avec ces parties des creux qui dépassent la profondeur des cannelures.

Lorsqu'on passera le tissu entre ces cylindres, le cylindre en papier étant seul chauffé, les parties moirées viendront comme à l'ordinaire avec leur brillant; les parties réservées du tissu toucheront bien le cylindre métallique, mais n'en recevront aucune pression à cause des creux correspondants du cylindre en papier, et de plus, le cylindre métallique étant froid ne pourra lui communiquer aucun lustre. L'effet de moire se détachera donc sur le fond naturel du tissu.

Métier à gazer les fils permettant l'évacuation facile à l'extérieur des gaz provenant de la combustion [*Villain*] (B. F. 299512, 24 avr. 1900-6 août 1900).

Chaque brûleur permet le passage dans la flamme de deux fils qui s'enroulent ensuite sur les bobinots D, en

Digitized by Google

contact avec les poulies E. Au-dessus du brûleur A se trouve disposé un petit auvent I garni intérieurement de terre réfractaire. Cet auvent communique avec un tuyau longitudinal H qui est en communication lui-même avec un aspirateur qui évacue à l'extérieur les gaz provenant de la combustion. Sur le brûleur oscillent deux

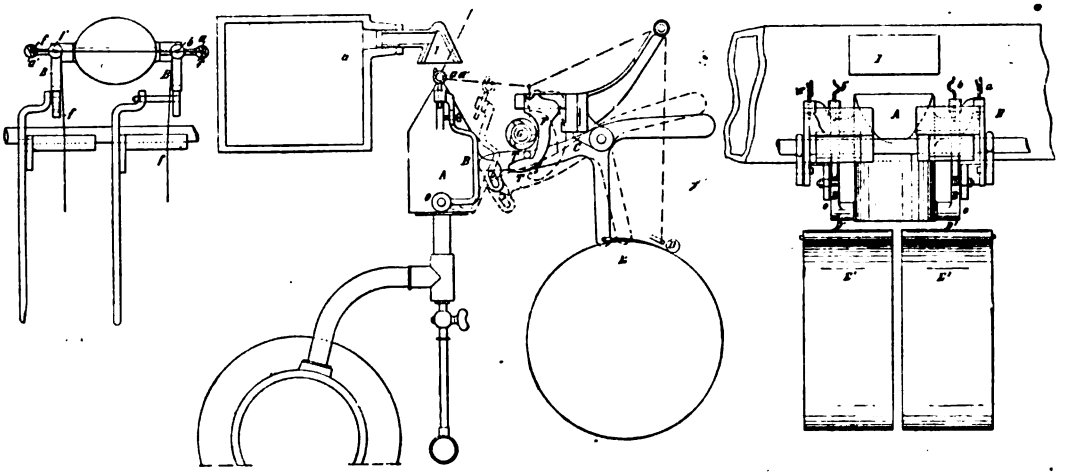


Fig. 34.

leviers B mobiles autour de O et tenus dans leur position normale par des leviers C qui reposent eux-mêmes par leurs tourillons T sur les leviers F de la boîte à casse-fils. Les petites vis servent à régler le passage du fil dans la flamme. Le fil de droite venant du ratelier passe, par l'annelet en queue de cochon *a*, à travers la flamme du brûleur, contourne ensuite le crochet *b'* du levier mobile de gauche et vient ensuite s'enrouler sur le bobinot D' de la poulie E'. Le fil de gauche passe par l'annelet *a'* à travers la flamme, vient ensuite contourner le crochet *b* du levier de droite, puis s'enroule sur le bobinot D^2 de la poulie E^2. De sorte que les deux fils passent dans la flamme en sens inverse l'un de l'autre. Si l'un des fils se casse ou se brûle, la boîte à casse-fils s'inclinant fait tomber les leviers C et B et permet ainsi la rattache du fil en dehors de la flamme.

Pour remettre en marche et faire passer le fil dans la flamme, il suffit alors d'appuyer sur la poignée du levier C, pour permettre au levier B de prendre sa position normale.

Perfectionnements apportés à la rameuse [*Clemenn*] (B. F. 302467, 27 juill.-6 nov. 1900).

Ces perfectionnements sont : 1° la rentrée, dans la partie inférieure de la machine, de la poulie de commande, produisant la variation de vitesse de la rameuse, ce qui permet de faire une économie d'emplacement pour chaque machine.

2° Un nouveau dispositif d'arbre coupé, à l'entrée du tissu, évitant les coïncements des chaînes à aiguilles sur les galets dentés qui commandent le mouvement de translation desdites chaînes à aiguilles.

3° Les poulies fixe et folle sont établies sur un arbre qui par des roues transmet un mouvement de rotation à un autre arbre sur lequel se trouve calé un plateau transmettant par friction son mouvement de rotation à un disque.

4° L'entrée du tissu à ramer se fait par la partie de la machine opposée aux galets.

Machine à flamber les tissus [*Scharrer*] (B. F. 301782, 30 juin-11 oct. 1900).

Le tissu est dirigé de façon à serpenter, au moyen de bandes directrices ou guides appropriés, au-dessus d'un brûleur, en vue de flamber le tissu plusieurs fois par un passage. Les bandes directrices ou les guides sont disposés par rapport au brûleur de telle

Fig. 35.

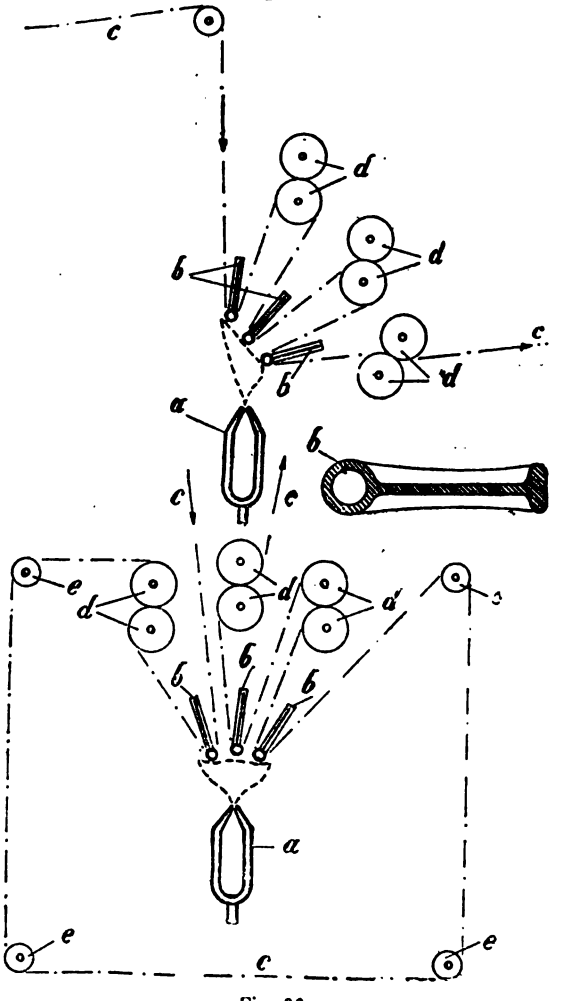


Fig. 36.

sorte que le tissu soit amené le plus près possible du brûleur par le dernier guide.

Digitized by Google

Machines à carboniser les tissus [*Krants*] (B. F. 301 797, 2 juill.-11 oct. 1900).

Revendication. — La chambre de séchage préalable et la chambre de carbonisation, ainsi que la chambre

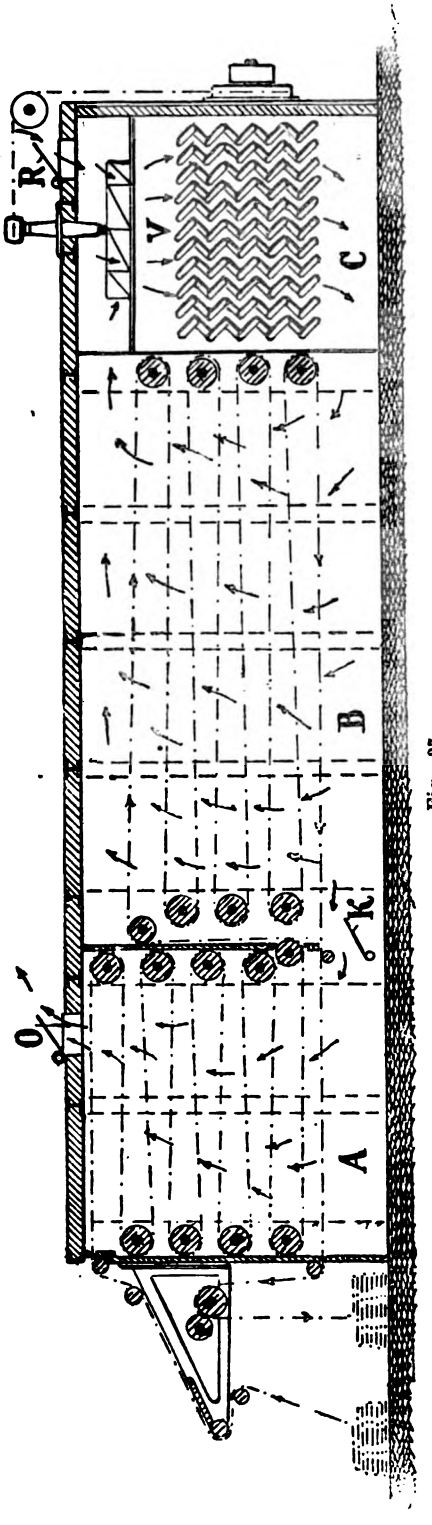


Fig. 37.

de chauffage, sont séparées, tandis que l'air de la chambre de carbonisation est aspiré par le ventilateur V et utilisé de nouveau, caractérisée en ce qu'au-dessous de la cloison, entre la chambre de séchage préalable et la chambre de carbonisation, est disposé un registre K et, au-dessus du ventilateur dans la chambre de chauffage, un autre registre de réglage R, au moyen desquels registres on peut régler l'air supplémentaire qu'il s'agit de laisser échapper de la chambre de séchage et d'admettre dans la chambre de chauffage, le tout ainsi qu'il est décrit ci-dessus en référence de la vue en coupe longitudinale du dessin annexé.

ÉCHOS ET NOUVELLES

INDIGO naturel et artificiel. — La menace, que l'indigo artificiel, « *madein Germany* », remplace, dans un avenir plus ou moins rapproché, l'indigo naturel des colonies anglaises n'est pas sans émouvoir le public en Grande-Bretagne; non seulement le public directement intéressé, et la controverse a beau jeu dans les journaux les plus importants comme le *Times*. L'on peut voir certain correspondant demander le moyen de reconnaître si les tissus offerts au public sont teints avec l' « *indigo véritable* » ou avec le « *produit d'imitation allemande* ». Là c'est M. Ivan Levinstein, le fabricant bien connu, qui s'est beaucoup occupé de la réforme des lois sur les patentes, qui met tout sur le compte de l'inefficacité de ces lois et se plaint particulièrement qu'elles n'obligent pas la Badische à fabriquer des quantités importantes d'indigo artificiel en Grande-Bretagne. Il est curieux de lire, sous la signature de ce fabricant, que « l'Anglais le plus sceptique admettra qu'il n'y avait aucune demande pressante pour la découverte intéressante de la Badische, surtout si l'on compare le peu d'avantages du produit artificiel dans certains cas particuliers à tout le tort qu'il a fait et fera dans un avenir prochain aux intérêts britanniques ».

Certes le progrès considérable réalisé par la synthèse industrielle de l'indigotine ne sera pas sans nuire d'une façon passagère à de nombreuses personnes, en particulier aux quelques millions d'indigènes qui vivent de la culture de l'indigo, jusqu'à l'établissement d'une nouvelle exploitation; mais on aura une idée de la valeur du progrès réalisé en rapprochant quelques chiffres.

Dans un discours à l'occasion de l'ouverture de la maison Hofmann à Berlin, M. Brunck, un des directeurs de la Badische Anilin und Soda Fabrik, annonce que cette société a consacré *22 millions et demi* de francs pour la fabrication de l'indigo et la production annuelle correspond à celle d'une culture de *250 000 acres* (acre = 4046 m. carrés). Or c'est là à peu près la superficie cultivée en indigo dans le Béhar nord (250 000 à 300 000 acres) où la culture occupe presque un *demi-million* d'indigènes et où le capital engagé était il y a trois ans de *100 millions de francs*. (La surface cultivée dans le Bengale est de 452 700 acres.) F.-M. Perkin concluait ainsi un article dans *Nature* (29 nov. 1900, p. 112) : « Avons-nous dépensé 125 000 francs pour mettre en état notre maison d'indigo dans l'Inde? Pour chaque chimiste anglais, on peut dire que l'Allemagne en emploie cinquante. Pour chaque livre sterling que nous dépensons, les Allemands en dépensent des milliers.

« N'est-il pas temps de former une commission d'experts pour examiner s'il est possible d'augmenter la qualité et la quantité de l'indigo produit de la plante et en même temps de diminuer le prix de revient? »

Digitized by Google

On peut lire d'autre part dans le *Chemical Trade Journal* (24 nov. 1900, p. 404) que la prochaine récolte d'indigo est estimée au double de la dernière.

Un mouvement s'est formé en vue d'améliorer la condition des planteurs d'indigo et d'essayer si la fabrication du sucre ne peut remplacer avec avantage celle de l'indigo. Le gouvernement a nommé une commission pour étudier cette question. On a déjà essayé la production du sucre dans plusieurs districts d'indigo, il y a plusieurs années, mais sans succès. Dans d'autres cercles, on conseille la culture de la ramie à la place de l'indigo ; mais rien de pratique n'a été fait dans cette direction. Il semble y avoir quelques difficultés dans la séparation de la fibre.

L'INDUSTRIE CHIMIQUE en Allemagne, (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1900, p. 941).

Le consul général Guenther écrit de Francfort que les industriels allemands se plaignent de ce que le nouveau traité de commerce entre la France et les États-Unis a réduit de 30 à 24 % *ad valorem* les droits pour l'entrée des couleurs de goudron d'origine française; et tous les efforts de l'industrie allemande doivent s'exercer pour faire diminuer les tarifs et par suite prévenir le développement de la fabrication des couleurs de goudron aux États-Unis.

PHÉNOL SYNTHÉTIQUE. — L'interdiction de l'exportation du phénol du Royaume-Uni pendant la guerre sud-africaine a fait monter les prix de 175 fr. à 300 fr. les 100 k. d'ac. carbolique cristallisé et a favorisé la production synthétique de ce produit à partir du benzène. Les usines de Höschst mettaient en février 20 tonnes de phénol synthétique sur le marché, et depuis d'autres installations se sont montées.

En France, une usine à Lyon fabrique aussi du phénol par synthèse pour son usage. Les procédés sont de deux genres; on part de l'aniline ou de l'ac. benzènesulfonique.

Bien que la prohibition de l'exportation de l'acide carbolique ait été levée, on continue la fabrication synthétique du phénol, à la faveur des prix élevés.

***

Le *Textile World* a envoyé un interrogatoire à la plupart des grandes maisons des États-Unis et les réponses montrent que les nuances les plus en vogue pour les vêtements hommes à la prochaine saison seront le noir et le bleu; les nuances foncées : les gris, les bruns et les olives viennent ensuite.

JURISPRUDENCE

BLEU INDOINE (Procès sur le) en Amérique (*J. Soc. Dyers et Col.*, 1900, p. 265).

Le procès entre la Badische Anilin und Soda Fabrik et MM. Kalle et Cᵒ et autres en Amérique s'est terminé le 16 octobre dernier. Le procès a commencé le 7 octobre 1897, jugement étant rendu d'abord en mai 1899 devant la *Circuit Court*. Les plaignants avaient comme témoins: Dʳ E. F. Erhardt, Dʳ H. A. Bernthsen et Dʳ H. Morton, tandis que les défendants n'avaient pas moins de onze experts à leur service : Dʳ E. Fischer, Dʳ J. Rosenberg, Dʳ E. Theobald, Dʳ F. Krüger, E. Beyer, Dʳ E. Kegel, Dʳ G. Schultz, Dʳ M. Andresen, Dʳ P. T. Austen, Dʳ H. Schweitzer.

La Badische, concessionnaire du brevet pour la production du bleu indoïne (A. P. 524254) poursuivait Kalle pour la vente d'un produit identique sous le nom de bengaline. La défense essaya d'attaquer la validité du brevet, mais le juge décidait en faveur du brevet et accordait des dommages. Ce jugement était confirmé par la *Court of Last Resort*.

Le brevet en question décrit la conversion de la safranine azo-β-naphtol insoluble en produit soluble par lavage prolongé à l'eau. Les défendants essayèrent d'établir l'usage préalable en Allemagne, mais ce point fut écarté comme n'ayant aucune influence sur la contrefaçon du brevet américain. La production de safranine azonaphtol sur la fibre (E. P. 1637 ⁸¹) ne fut pas non plus considérée comme anticipation, car elle donne un produit insoluble. Les produits de Beyer et Kegel sont aussi décrits comme insolubles.

EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

DISTINCTIONS HONORIFIQUES

Parmi les nouvelles décorations accordées à propos de l'Exposition, nous relevons celles :

Au grade d'*officier* :

de M. Guillaumet, teinturier.

Au grade de *chevalier* :

de MM. Chamont, imprimeur sur étoffes à Rouen.
Kettinger, imprimeur sur étoffes à Rouen.

***

La nomination de M. Édouard Crété, maître imprimeur, au grade de chevalier de la Légion d'honneur, nous est particulièrement agréable. M. Édouard Crété représente la troisième génération des imprimeurs de ce nom. Héritier des bonnes traditions paternelles, son activité, son intelligente initiative ont fait de son établissement l'un des plus importants et des mieux installés de France.

Nos lecteurs peuvent eux-mêmes se rendre compte, en examinant notre *Revue* dont le texte et les gravures sont exécutés par M. Crété, du soin et de l'attention apportés par cette maison dans ces travaux.

Que M. Crété reçoive nos cordiales et bien sincères félicitations pour une distinction qui sera pour lui et ses collaborateurs un encouragement pour redoubler d'efforts et d'activité et maintenir le bon renom de l'ancienne et excellente maison Crété.

***

C'est également avec plaisir que nous voyons la promotion de M. Pierre Masson, éditeur, au grade de chevalier de la Légion d'honneur. Fils du regretté Georges Masson, M. Pierre Masson continue les excellentes traditions qui ont fait le renom de l'importante maison qu'il dirige aujourd'hui.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

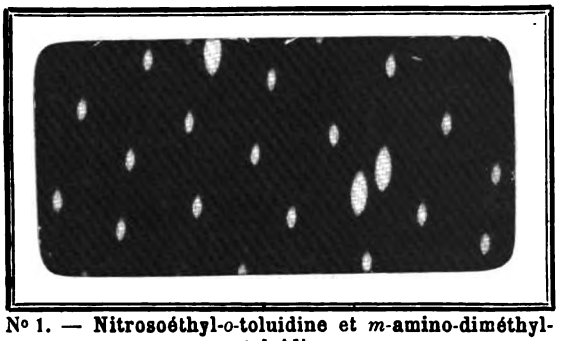
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

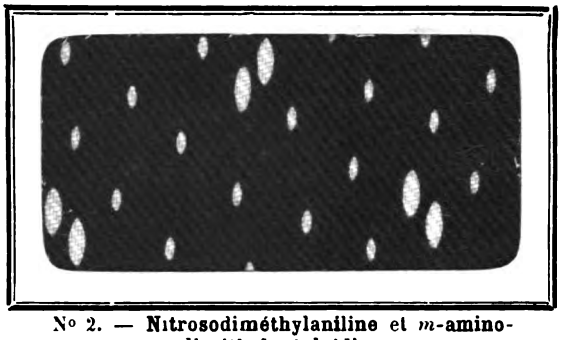
N° 49. TOME V. 1er Janvier 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° I.

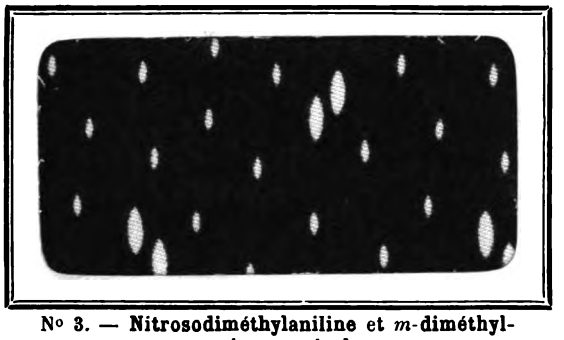
NOUVELLES APPLICATIONS DES COULEURS " NITROSO " (*Farbwerke von Meister Lucius und Brüning.*)



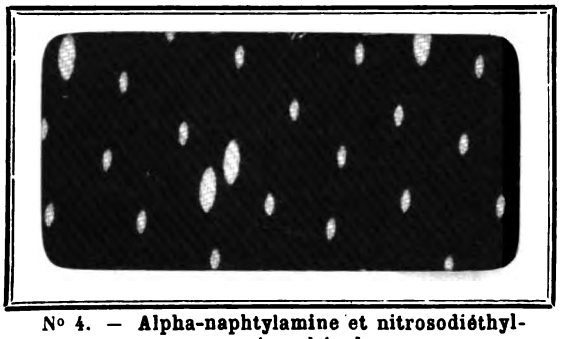
N° 1. — Nitrosoéthyl-*o*-toluidine et *m*-amino-diméthyl-*p*-toluidine.



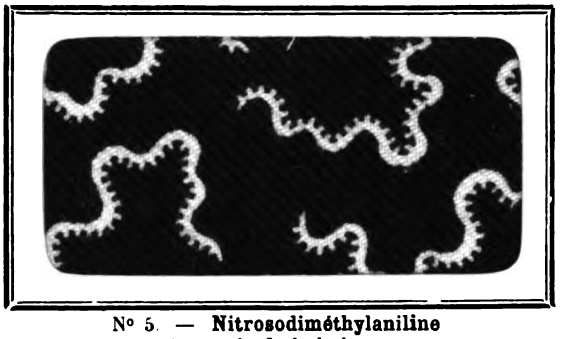
N° 2. — Nitrosodiméthylaniline et *m*-amino-diméthyl-*p*-toluidine.



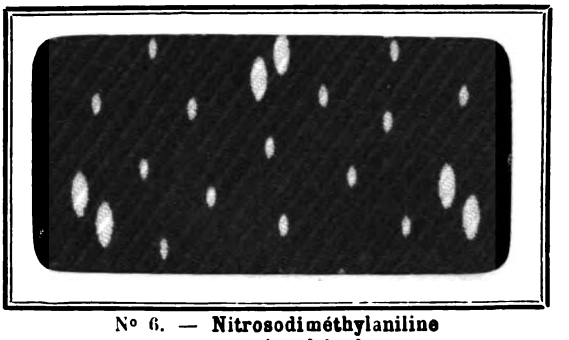
N° 3. — Nitrosodiméthylaniline et *m*-diméthyl-amino-*p*-crésol.



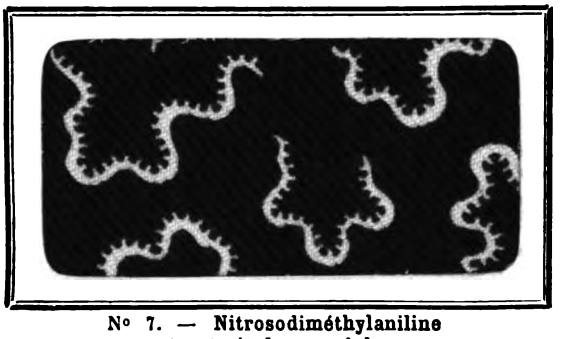
N° 4. — Alpha-naphtylamine et nitrosodiéthyl-*m*-amino-phénol.



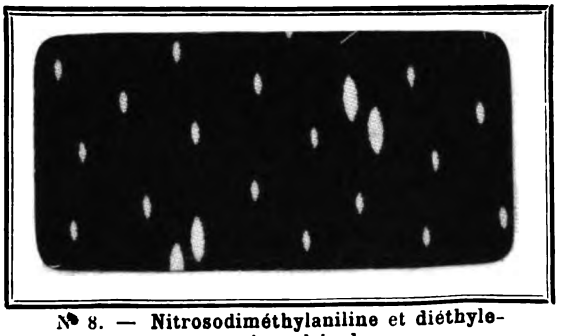
N° 5. — Nitrosodiméthylaniline et extrait de bois jaune.



N° 6. — Nitrosodiméthylaniline et *o*-aminophénol.

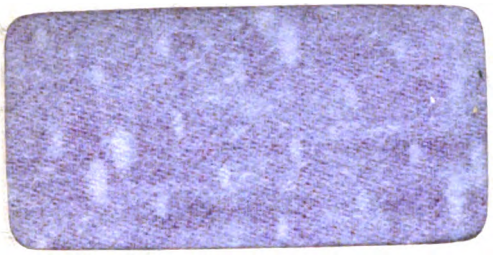
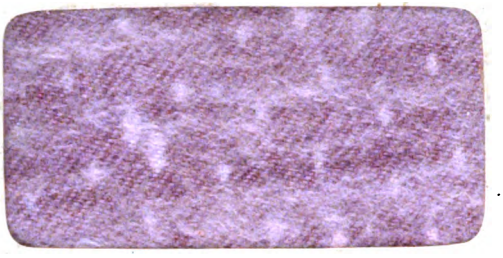
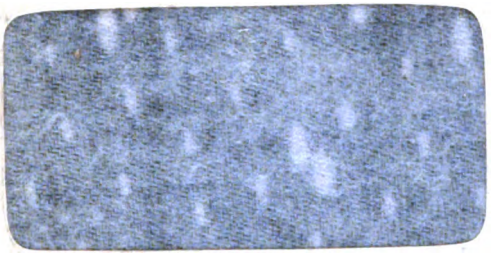
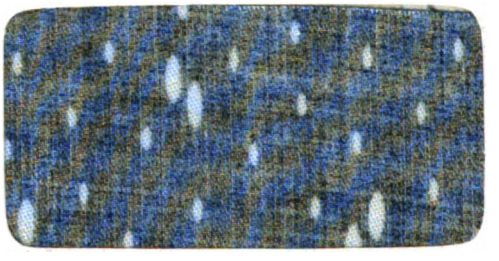
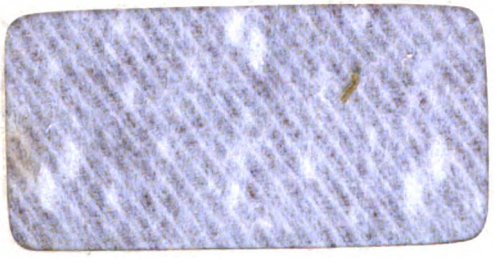
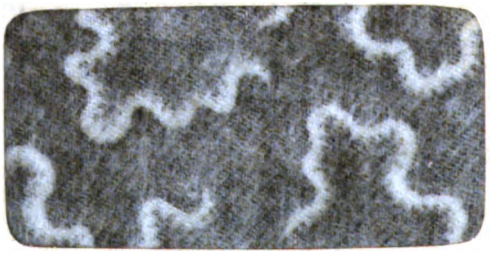
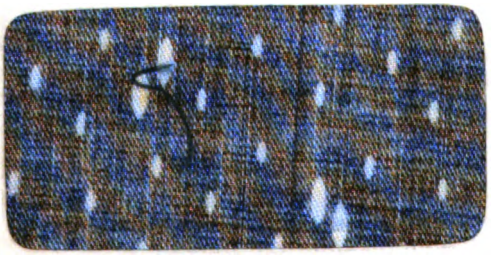
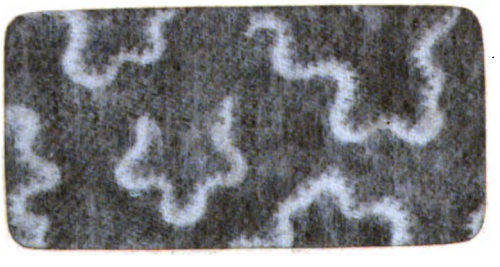


N° 7. — Nitrosodiméthylaniline et extrait de campêche.



N° 8. — Nitrosodiméthylaniline et diéthyle-*m*-amino-phénol.

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 50. — Tome V — 1er février 1901

Sous presse

NUMÉRO SPÉCIAL

CONSACRÉ A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Volume gr. in-8 de près de **200 pages** format de la *Revue*.
Quatre planches d'échantillons avec dessins inédits de KASTOR.
Nombreuses photogravures et illustrations.

SOMMAIRE :

I. — *Généralités sur l'Exposition.*

II. — *Les produits chimiques et les matières colorantes. — Leur industrie en Europe. — Les grandes usines de matières colorantes.*

III. — *Le blanchiment, la teinture et l'impression des fibres textiles. — Les machines. — La teinture en écheveaux et en pièces. — Tissage en couleur. — L'impression des tissus. — Les grandes usines de teinture et d'impression à l'Exposition universelle.*

IV. — *Les nouvelles industries concernant les textiles figurant à l'Exposition : Le mercerisage du coton. — La soie artificielle.*

Cet important numéro sera adressé *gratuitement* à nos seuls abonnés dès son apparition.

Il sera tiré à un nombre limité d'exemplaires; aussi, ceux de nos lecteurs qui désireraient en avoir plusieurs exemplaires sont priés de nous envoyer leurs demandes *avant le 15 février* en y joignant *cinq francs* pour chaque exemplaire demandé.

A son apparition, le prix de ce numéro sera porté à 10 francs.

Digitized by Google

LA SCIENCE BASE DES PROGRÈS PRATIQUES RÉALISÉS AU COURS DU XIXe SIÈCLE (1)

Par M. Maurice LEVY.

« Voici notre dernière séance solennelle d'un siècle où la science aura tenu la plus grande place.

« C'est la première fois que le fait se produit. Mais aussi, nous sommes les premiers hommes que la science, par une sorte de miracle, aura fait assister à deux existences terrestres : celle d'il y a soixante ans et celle d'aujourd'hui, infiniment plus dissemblables, à bien des égards, que si, en d'autres temps, elles avaient été séparées par des centaines, des milliers d'années, si bien que nous aurons vraiment vécu comme si nous étions nés deux fois à de longs siècles d'intervalle.

« Pourquoi cette rénovation de la vie s'est-elle produite juste à notre époque et pas avant ? Est-ce un accident ou un commencement? Vivons-nous en un siècle fortuit ou est-il bien le premier d'une ère nouvelle et durable qui serait l'ère du messianisme de la science sur cette terre ?

« C'est sur ces questions que je voudrais vous présenter quelques courtes réflexions. Il en devra ressortir ceci : que notre siècle est fait de toute la poussière de pensée scientifique éparse dans le passé, et que c'est bien sous nos yeux que cette nébuleuse devait recevoir ses premières clartés.

I

« Messieurs, en toutes choses et de tout temps, la pratique a devancé le précepte. Les arts utiles sont venus avant la science. Mais sitôt nés, ils auraient eu besoin de cette mère nourricière pour se développer. Ils l'ont appelée, ils l'ont interrogée. C'est de ces appels et de ces interrogations qu'elle est sortie. Ils étaient la fonction, elle est devenue l'organe. Comme toujours, la fonction a créé l'organe, puis l'organe a grandi et anobli la fonction. Pour cela la nature réclame beaucoup de temps. C'est pourquoi la science a tardé à venir. En fait, et j'en dirai la raison un peu plus loin, le capital scientifique susceptible d'être sérieusement mis en valeur par l'industrie humaine n'a commencé à être constitué que vers la fin du siècle dernier. Jusque-là les plus grandes idées et les plus belles inventions du passé sont restées stériles.

« Ainsi, il y a vingt-cinq siècles que les philosophes grecs ont enseigné comme un axiome de métaphysique la pensée que rien ne sort de rien et que rien ne rentre dans le néant. Il a fallu juste ces vingt-cinq siècles pour que cette pensée sortît des rêves de la métaphysique pour entrer dans le domaine de la certitude et de la précision scientifique, c'est-à-dire pour devenir féconde. C'est de cette vieillerie renouvelée que notre siècle aura tiré sa plus riche parure, sa grandeur scientifique et sa prospérité matérielle.

« C'est à cette même époque des plus anciens philosophes de la Grèce que remontent les premières notions acquises par l'homme sur les phénomènes électriques et magnétiques. Qu'entre les deux il y a une parenté, c'est ce dont les grands navigateurs du XVe siècle eussent bien pu s'apercevoir, chaque fois que, par les gros temps, précisément quand la boussole leur eût été le plus nécessaire, ils la voyaient affolée sous l'action de la foudre. Ils devaient voir là quelque pouvoir surnaturel uni aux éléments pour les perdre plus sûrement.

« Il a fallu arriver à l'année 1801, c'est-à-dire à cette invention tout à fait primordiale qui s'appelle la *pile de Volta* et à la découverte, par Oersted, de l'action du courant voltaïque sur la boussole, pour que Ampère pût enfin établir entre l'électricité et le magnétisme cette union féconde d'où, avec les travaux de Faraday sur l'induction, est sortie notre industrie électrique avec toutes les merveilles que vous connaissez.

« La force de la vapeur a été étudiée par l'École d'Alexandrie. Mais la science manquait, et ce n'est encore qu'au début de notre siècle, après l'expiration des brevets de Watt, quand la construction de la machine à vapeur fut devenue libre, qu'elle a commencé à prendre son essor, mais encore sans guide scientifique suffisant. Aussi se tenait-elle dans les basses pressions. C'est la création de la thermodynamique qui, dans le dernier demi-siècle, lui a donné sa puissance et a permis d'obtenir le cheval-vapeur avec une consommation de charbon quatre ou cinq fois moindre que celle des débuts.

« La poudre à canon, qui devait tant révolutionner le monde, a commencé par le révolutionner bien peu pendant cinq cents ans. Ce n'est qu'au XVIIe et au XVIIIe siècle qu'elle a sérieusement modifié l'art de la guerre et, entre le canon d'aujourd'hui et celui d'alors, il y a presque autant de différence qu'entre celui-ci et une simple arquebuse.

« Le canon d'aujourd'hui est un des laboratoires les plus instructifs que possède la science. Et n'allez pas croire que, dans le laboratoire dont j'entends vous parler, ce soit la chair humaine qui serve de réactif.

(1) Discours prononcé à la séance publique annuelle de l'Académie des sciences du lundi 17 décembre 1900.

Digitized by Google

« D'abord, c'est du canon moderne que sont sortis ces autres canons très pacifiques, eux, qui s'appellent des *machines à explosion* ou *machines à pétrole* ou *à gaz tonnant*, qui rendent tant de services, notamment à l'automobilisme.

« Ce sont ensuite les grandes pressions obtenues dans ces machines qui ont aussi déterminé la machine à vapeur à passer à des pressions de 20 k. à 25 k., qu'il y a quelques années on eût regardées comme impossibles. C'est de là que sont venues à la fois la puissance et l'économie dans ces moteurs de 20000 chevaux à 30000 chevaux, qui promènent des navires aussi populeux que de petites cités, sur les vagues de la mer, avec autant d'aisance et de coquetterie que vogue le cygne sur le lac tranquille, et dans ces locomotives qui, lancées à des vitesses de 100 km. ou 120 km. à l'heure, « se dirigent aussi aisé« ment dans la nuit la plus sombre qu'en plein « jour ».

« C'est, de même, le canon qui a appris à trouver des fermetures simples et étanches contre les plus hautes pressions. Je me rappelle combien ce problème nous a paru difficile lorsque, pendant la guerre de 1870, j'étais chargé par le gouvernement de Tours et de Bordeaux de faire, pour la première fois, construire du matériel de guerre par l'industrie privée. C'était une grande innovation qui semblait alors une grande hardiesse, que cette décision prise, sous l'empire de la nécessité, par le gouvernement de la Défense nationale. Je ne sais qui était le plus ignorant, en fait de matériel de guerre, de l'industrie qui devait le fabriquer ou de moi qui devais lui en fournir les éléments. Cela a marché pourtant. L'industrie s'y est mise avec autant de science que de dévouement et de patriotisme. Mais combien était délicate la construction de l'obturateur dans ces premiers canons français se chargeant par la culasse que venait d'imaginer l'illustre général, alors colonel de Reffye, et combien, de son côté, la gargousse était compliquée.

« Aujourd'hui, tout cela est bien facilité, et les résultats obtenus par des expériences faites en vue de la guerre ont servi tous les arts et toutes les branches de la science où les hautes pressions acquièrent chaque jour un rôle plus capital : les machines, la fabrication des agglomérés, l'emploi de l'air comprimé et de l'eau sous pression, et enfin cette grandiose opération scientifique et philosophique de la liquéfaction et de la solidification des gaz les plus réfractaires.

« Ce sont encore les nécessités créées par l'art militaire qui ont amené, dans la métallurgie, les merveilleux progrès accomplis dans ces dernières années, qui, notamment, ont contribué à nous apprendre qu'en ajoutant au fer quelques centièmes de carbone ou de nickel, ou de manganèse, ou de telle autre matière, on peut modifier à son gré soit la ténacité, soit la ductilité de l'acier, et adapter ainsi les qualités de ce métal aux besoins les plus variés : aux grands ouvrages métalliques, aux rails des chemins de fer, au matériel roulant, au matériel naval, et c'est par là que chaque jour permet d'accroître un peu la vitesse de marche sur nos voies ferrées et la vitesse de nos paquebots.

« C'est aussi en vue du canon qu'on a étudié ces puissants explosifs qui ont ensuite servi dans les machines, dans les exploitations des mines, des carrières, dans les grandes percées comme celles des Alpes, qu'on n'eût jamais pu entreprendre sans eux.

« D'autre part, les appareils inaugurés pour observer tous les détails du passage du projectile dans l'âme d'un canon, malgré la durée à peine appréciable du phénomène, et les lois ainsi observées sont d'un haut intérêt pour la physique et la chimie. Ces lois forment l'objet de la balistique intérieure.

« La balistique extérieure constitue, de son côté, un des beaux problèmes de la mécanique, surtout en raison des vitesses formidables données aujourd'hui aux projectiles. Ces vitesses atteignent 1 000 m. à 1 200 m. par seconde, c'est-à-dire que les canons d'aujourd'hui sont capables d'envoyer leurs projectiles, d'un poids de plusieurs kilogrammes, à destination avec une vitesse trois ou quatre fois plus grande que celle avec laquelle la nature est capable de transmettre un simple son. Il s'ensuit que, de même que l'éclair se voit avant qu'on entende le tonnerre, de même le projectile arrive avant le bruit de la détonation, et ce fait a donné lieu à des remarques théoriques extrêmement importantes en hydrodynamique, sur la propagation des vagues que le projectile produit dans l'air, remarques faites, pour la première fois, par le savant et regretté capitaine d'artillerie de la marine Hugoniot.

« Ainsi, on voit que le canon nous instruit de bien des manières. C'est pourquoi, tout en restant très pacifiques, ne souhaitons pas la mort du canon, à charge de réciprocité de sa part, autant que possible. Souhaitons que, de plus en plus, il ne travaille que pour la science et l'humanité.

« De toutes les inventions qui ont occupé notre siècle, la seule qui ne soit pas d'origine ancienne est l'aérostation. C'est sans doute pour cela que le concours scientifique nécessaire pour la faire complètement réussir n'a pas encore pu être obtenu. On s'en console en la promettant à nos successeurs du XXe siècle, qui ne la verront peut-être pas plus que nous. On oublie un peu qu'elle avait déjà été promise à nos pères. L'apparition des premières montgolfières fut naturellement un grand événement national. On s'en entretenait à la cour et à la ville. Arago rapporte que, quand la maréchale de Villeroy, qui n'y avait d'abord pas voulu croire, eut vu, de ses propres yeux, s'élever, dans les airs, le premier ballon qui portait le physicien Charles, elle s'est écriée : « Décidément, rien n'est impos« sible aux hommes ; je suis certaine à présent

Digitized by Google

« qu'ils vont découvrir le remède contre la mort. « Et dire que je serai peut-être morte à ce mo- « ment-là ! » Non seulement on regardait les voyages par ballons dirigeables comme chose prochaine, mais on pensait à la guerre aérienne, non pas simplement aux parcs d'aérostation tels qu'on les emploie aujourd'hui, ou tels qu'on les a employés, pour la première fois, si je ne me trompe, et pour le grand profit de la France, à la bataille de Fleurus, mais à de vrais combats en ballons. On tenait pour très urgent de mettre nos forteresses en état de défense contre ce nouveau genre d'agression.

« Une trentaine d'années se passent. Rien n'est changé, et il est assez curieux de rapprocher de l'enthousiasme, bien naturel d'ailleurs, qu'avaient excité les commencements de la conquête de l'air, la prédiction suivante, faite, dès les premières années de notre siècle, par un grand ingénieur américain, Evans, l'un des aïeux de l'automobilisme sous toutes ses formes (1) :

« Je ne doute pas, disait Evans, que mes machines n'arrivent à faire marcher des bateaux contre le courant du Mississipi et des voitures sur les grandes routes avec grand profit.

« Le temps viendra où l'on voyagera d'une ville à l'autre dans des voitures mues par des machines à vapeur et marchant *aussi vite que les oiseaux peuvent voler*, 15 ou 20 milles à l'heure... Une voiture partant de Washington le matin, les voyageurs déjeuneront à Baltimore, dîneront à Philadelphie et souperont à New-York, le même jour...

« Des machines feront faire aux bateaux 10 à 12 milles par heure, et l'on verra des centaines de steamers courir sur le Mississipi, conformément aux prédictions faites il y aura alors bien des années (2).

« Certes, voilà un augure que les autres augures pourraient rencontrer sans rire, mais non sans se découvrir respectueusement. Il est impossible de prévoir plus juste jusque dans les chiffres annoncés. On voit donc que ce grand ingénieur trouvait, il y a près de cent ans, que l'automobilisme est la meilleure concurrence à faire aux oiseaux.

« Il n'empêche que le problème de l'aérostation a été poursuivi en Amérique et il est juste de dire que cette invention si française n'a pas non plus été négligée en France, ce qui n'a pas été le cas de toutes les grandes inventions nationales, notamment de celles de Papin, du marquis de Jouffroy et de celle moins connue de Joseph Cugnot. On sait avec quelle clairvoyance notre illustre confrère Dupuy de Lôme a approfondi la question et deux de nos officiers qui ont le génie de la mécanique — ils ne sont pas les seuls — sont, de leur côté, arrivés à de très heureux résultats. L'un d'eux dirige aujourd'hui l'une de nos plus grandes usines de fabrication d'automobiles. Il contribuera certainement à maintenir à la France la suprématie qu'elle paraît avoir en ce genre d'industrie.

« Mais serait-ce à dire qu'après avoir beaucoup médité sur la navigation aérienne, il en serait arrivé à penser aujourd'hui comme Evans pensait il y a près d'un siècle, à savoir, que l'automobile est le plus rapide des oiseaux?

« Il est certain que l'oiseau est une machine dont le rendement est encore incomparablement supérieur à celui des machines les plus légères que nous sachions construire. Il reste donc beaucoup à faire et on n'arrivera peut-être à l'aviation que quand les physiologistes auront, comme ils y tendent, donné plus complètement la main aux mécaniciens en ce qui touche la machine animale.

« Quant au ballon, il ne semble pas devoir constituer une solution définitive. La nature aurait pu faire des oiseaux-ballons, c'est-à-dire des oiseaux se gonflant et se dégonflant à volonté en produisant un gaz plus léger que l'air. Elle l'eût sans doute fait si ce n'eût été moins simple que l'aviation.

« Après cela, je ne me dissimule pas que le métier de devin est devenu très ingrat en France, depuis que Rabelais nous a appris qu'un horoscope est à la naissance de chaque sot.

II

« Dans ce qui précède, j'ai montré qu'en fait ce n'est qu'au cours de notre siècle que la science est sérieusement venue en aide à toutes les inventions passées. Mais alors se pose cette question : Pourquoi est-elle venue précisément pendant notre siècle et non avant?

« Pour répondre à cette question, il convient de faire la remarque suivante : Tant que l'homme a cru que la Terre est le centre fixe du monde, tant qu'il n'en a pas connu même la forme, tant qu'il a pu admettre, avec Lucrèce, qu'il ne pourrait pas exister d'habitants à notre antipode parce qu'ils seraient forcés de marcher la tête en bas, il est évident qu'il ne pouvait rien connaître des forces cachées de la nature, ni par suite les utiliser. Pour que la science pût prendre naissance et venir au secours de l'industrie, il a donc fallu, avant tout, que quelques libres esprits, quelques hommes de génie et de courage, la délivrassent de la servitude du passé. Ces hommes ne sont venus qu'aux environs de la Renaissance, et ce n'est que vers la fin du XVIIe siècle que leur œuvre fut couronnée par la grande découverte newtonienne de la gravitation universelle. De là est sortie d'abord la mécanique céleste qui s'est développée au XVIIIe et au XIXe siècle et a trouvé, en France, ses plus puissants apôtres : Clairaut, Laplace, Le Verrier, Delaunay et enfin Tisserand, qui a repris l'œuvre monumentale de Laplace, la *Mécanique céleste*,

(1) Après toutefois l'ingénieur français Joseph Cugnot qui a construit, dès l'année 1770, un tricycle à vapeur, très bien conçu et conservé dans notre Musée d'artillerie.

(2) Thurstone, *Histoire de la machine à vapeur*, traduction de M. Hirsch, vol. I, p. 108. Le passage en *italique* a été souligné par l'auteur.

Digitized by Google

pour la mettre au courant de la science de notre époque. Je ne cite que des morts.

« C'est de la mécanique céleste que Newton et ses successeurs du XVIIIe siècle ont tiré la mécanique générale. Ce n'est donc qu'au cours de notre siècle qu'a pu se constituer la mécanique industrielle, celle que nous appliquons chaque jour.

« Qu'il me soit permis d'insister sur cette genèse de la mécanique. Le fait qu'elle descend du ciel est bon à faire connaître aux utilitaires, à ceux qui n'apprécient la science qu'en tant qu'elle peut leur être d'un profit immédiat, qui se plaignent de ce qu'on en enseigne toujours trop dans nos écoles et qui regardent comme une superfluité toute celle qu'ils ne puisent pas dans ces formulaires, manuels, aide-mémoire, dont quelques-uns, faits consciencieusement, auraient leur utilité, et encore pour ceux qui savent, mais dont nous sommes vraiment trop envahis.

« Les encyclopédistes du siècle dernier qui ont procuré à la France la gloire d'avoir offert au monde, mieux qu'une exposition, le premier exposé philosophique, scientifique et pratique du savoir humain, et d'où est sortie cette évolution, vers la pratique, de notre siècle, nous avaient déjà annoncé, comme seul inconvénient de leur grande œuvre, que nous serions débordés par les entrepreneurs d'aide-mémoire. D'Alembert, dans sa magistrale introduction à l'œuvre de l'*Encyclopédie*, nous met en garde contre leur intrusion dans la science.

« Sans doute, il ne faut pas, dans les écoles professionnelles, enseigner la science pour la science. A ce point de vue, l'idée très philosophique qui, au siècle dernier, fut d'abord émise par Lamblardie, de créer l'École polytechnique, c'est-à-dire une école où serait réuni, sous forme doctrinale, un enseignement purement scientifique capable de préparer à toutes les applications, a pu, comme les meilleures idées, avoir son revers. Elle nous a habitués à trop séparer, dans notre enseignement à tous les degrés, la doctrine de l'application. Il faut, au contraire, les réunir. Dès l'école primaire, il faut montrer l'application dans la science et la science dans l'application, et il faut maintenir cette méthode unitaire dans toute la hiérarchie de notre enseignement. Quant à ce qui touche la quantité de science dont il convient d'abreuver chaque élève, il faut s'inspirer non pas strictement de celle qui lui suffirait à son entrée dans une carrière professionnelle, mais chercher à prévoir celle qu'il lui faudra à la fin de sa carrière, en escomptant le progrès si rapide à notre époque. Lui en donner davantage serait inutile, lui en donner moins serait insuffisant et abaisserait peu à peu notre industrie.

« Quant aux méthodes d'enseignement, elles doivent être très générales quand on s'adresse à ceux qui sont destinés à former l'état-major de l'industrie, d'abord parce que ces méthodes sont les voies rapides, celles qui permettent d'enseigner beaucoup de matières en peu de temps, ensuite parce que ceux à qui l'on enseigne seront précisément voués, pendant leur carrière, à la conception des idées générales et des organisations d'ensemble.

« Pour les autres, il faut, au contraire, les méthodes de plus en plus directes et voisines du but spécial à atteindre, à mesure qu'on descend dans l'échelle hiérarchique des emplois.

« Mais au sommet de l'échelle devra toujours briller la science pure et désintéressée. Ce sont les pays qui la cultivent le mieux qui seront les maîtres du marché de demain, parce que c'est la haute science, celle que les utilitaires croient inutile, soit parce qu'ils l'ignorent, soit parce qu'elle est peut-être, en effet, l'inutile d'aujourd'hui, qui sera l'utile de demain. N'oublions donc jamais que si la mécanique appliquée est arrivée aujourd'hui à des résultats si merveilleux, si nous pouvons calculer à l'avance les organes des machines les plus complexes, c'est parce qu'autrefois des pâtres de la Chaldée et de la Judée ont observé les astres, c'est parce que Hipparque a réuni leurs observations aux siennes et nous les a transmises, c'est parce que Tycho-Brahé en a fait de plus parfaites, c'est parce qu'il y a deux mille ans passés, un grand géomètre, Apollonius de Perga, a rédigé un traité des sections coniques regardé, pendant des siècles, comme une inutilité, c'est parce que le génie de Képler, utilisant cet admirable ouvrage et les observations de Tycho-Brahé, nous a donné ses sublimes lois qui, elles-mêmes, auront été jugées bien inutiles par les purs utilitaires ; c'est, enfin, parce que Newton a trouvé la loi de la gravitation universelle.

« Il semble que la science, comme les anciens prophètes, ait eu besoin de passer des siècles dans la contemplation du ciel, loin des hommes, avant de pouvoir leur apporter la vérité. Il en sera toujours ainsi. Toujours avant de devenir utile, la science devra aller communier sur les hauteurs, là où s'assemblent les nuages, mais où jaillit aussi l'éclair. Et voilà pourquoi ce n'est qu'à la fin du XVIIIe siècle que la mécanique pouvait être et a été définitivement constituée et que c'est nous qui, par une extraordinaire faveur, avons, les premiers, pu en profiter. La chimie venait, de même, d'être constituée par Lavoisier. La physique était encore dans les limbes, où elle attendait le sauveur qui la rachèterait du péché de n'avoir pas encore répudié les six fluides impondérables : fluide calorique, fluide lumineux, deux fluides électriques et deux fluides magnétiques.

« Tel est, en dehors des sciences naturelles qui se formaient aussi en suivant leur voie propre, le bilan de la science au début de ce siècle ; c'est la première fois qu'il existait une véritable réserve scientifique permettant de commencer à guider l'industrie humaine dans les voies de la science.

Digitized by Google

« A cet héritage que nous avons reçu, voyons sommairement ce que notre siècle a ajouté et celui qu'il laissera après lui. C'est par là que nous pourrons juger du degré de vitalité que garde encore l'ère des grandes inventions, même après tout ce qu'elle nous a déjà donné.

« Pour me tenir dans la limite de temps qui m'est imposée, je suivrai plus particulièrement la mécanique, parce que c'est à elle que toutes les autres sciences physiques et même naturelles doivent peu à peu être ramenées. Elle est ainsi la science des sciences, le thermomètre de toutes les autres. Tant qu'elle n'a pas existé, il n'y a pas eu à proprement parler de science. Ce n'est que depuis que Newton, complétant les travaux de Galilée et d'Huygens, lui a donné quelques fondements solides que la science moderne tout entière est née.

III

De même que la mécanique céleste, de même que la chimie, c'est en France que la mécanique générale a été définitivement constituée. Après les travaux d'Euler et de D. Bernoulli, d'Alembert a montré qu'elle pouvait être comprise tout entière dans un principe unique qui porte son nom, et Lagrange a traduit ce principe par une formule mathématique qui fait tenir tout le dynamisme newtonien dans une ligne d'écriture. C'est la plus haute perfection qu'une science humaine ait jamais atteinte.

« Mais, à cette hauteur et sous cette forme concise, elle était plutôt un témoignage de la puissance de l'esprit humain qu'un instrument usuel. Elle n'avait jusque-là donné la preuve de sa force qu'au ciel. Il fallait la rendre propre aux grands problèmes qu'allait bientôt lui poser le progrès de l'industrie humaine. Ici encore c'est notre pays qui a tout préparé. C'est l'École polytechnique, ce sont nos grandes écoles d'application, c'est l'enseignement d'une pratique rationnelle qui y a été inauguré, ce sont les maîtres qui ont créé cet enseignement qui, par leurs leçons, leurs écrits et leurs découvertes, ont rendu cette haute mécanique propre aux applications.

« Navier, Cauchy, Poisson, Lamé, de Saint-Venant créent ou perfectionnent la mécanique moléculaire.

« Navier, Clapeyron, Bélanger, Bresse créent ou perfectionnent la résistance des matériaux.

« Poncelet publie ses leçons de l'École de Metz et crée la mécanique industrielle que Coriolis, Bélanger, Résal, Phillips, etc., développeront.

« Borda, le baron Charles Dupin et Reech perfectionnent l'art nautique et la théorie du navire.

« Poinsot apporte, à toute la mécanique, la géniale notion des couples qui jette une lumière nouvelle sur toutes les parties de cette grande science.

« Coriolis donne la théorie des mouvements relatifs. Lazare Carnot avait donné celle du choc. Foucault force la terre à écrire sur son propre sol le témoignage de son mouvement diurne et, par ses admirables expériences, découvre les propriétés gyroscopiques de la matière, et la mécanique est assez forte pour les appliquer et créer des appareils de ce genre.

« Mais soudain cette science d'apparence si robuste est arrêtée devant la machine à vapeur dont elle n'a pas, à elle seule, su donner une théorie satisfaisante, et, à plus forte raison, devant les machines électriques. Elle est souveraine dans l'étude des mouvements de la matière tangible, mais non dans celle où interviennent ces mouvements invisibles qui s'appellent la *chaleur*, la *lumière*, l'*électricité* et le *magnétisme*. Or, nous savons aujourd'hui que ce sont là les grandes puissances de l'univers. C'est la science de ces invisibles que notre siècle a, pour la première fois, entreprise, et c'est là ce qui lui donne son caractère spécifique. Mais, pour cela, il a dû revenir aux idées cartésiennes qui avaient été trop délaissées pendant le XVIIIe siècle.

« On s'est rappelé alors que celui qui a créé la géométrie analytique, qui a eu cette grandiose pensée de *mettre* l'espace figuré *en équation*, nous a, par là même, suggéré l'idée que tout allait pouvoir se mettre en équation; que toute forme, toute qualité, toute phénoménalité allait pouvoir être quantifiée ou *positivée*, comme diraient les disciples d'Auguste Comte.

« Après la mise en équation de l'espace figuré est venue la mise en équation de l'espace impénétrable, c'est-à-dire la mécanique analytique de Lagrange; puis, la mise en équation de l'espace impénétrable dans ses rapports avec l'espace pénétrable mais substantiel, c'est-à-dire les équations de l'électromagnétisme de Maxwell, d'où sont définitivement sortis, grâce aux travaux de Herz et de ses continuateurs, d'une part l'unité de cette trinité qu'avaient été la lumière, l'électricité et le magnétisme, d'autre part la télégraphie sans fils, c'est-à-dire le fait qu'il y a des germes d'énergie partout, fait à rapprocher du fait pasteurien de la préexistence des germes de vie.

« On voit ainsi le génie de Descartes en puissance dans les plus modernes spéculations de la philosophie naturelle. Certes, il s'est trompé souvent et souvent aussi il n'a produit que des conceptions vagues. Mais c'est quand il visait trop haut. Il ne se contentait pas, comme le feront ses successeurs plus pratiques du XVIIIe siècle, d'envisager le monde corporel. Il regardait l'univers, corps et âme, à la façon de Platon.

« Newton, en bâtissant sur la matière tangible, a fait un édifice aux lignes splendides, bien ordonnées et bien saillantes; mais les bases en devront être élargies. Descartes, en cherchant à bâtir dans le vide des espaces, là où

Digitized by Google

s'accomplit l'éternel frémissement de l'univers, a seul entrevu le fondement durable.

« Il n'y a que substance et mouvement : la chaleur est un mouvement, comme la lumière, comme l'électricité. C'est de ces idées cartésiennes que sortiront les théories fécondes de la lumière d'Huygens, de Fresnel, de Maxwell, avec toutes leurs conséquences : photographie, spectroscopie, rayons cathodiques, rayons X, rayons de Becquerel, corps radiants, etc. C'est de là que sortiront aussi le principe de la conservation de l'énergie déjà entrevue par Leibnitz et le principe de la dissipation de l'énergie qui, avec le principe de la conservation de la matière établi par Lavoisier, sont les seules propositions universelles que nous possédions sur le mécanisme de l'univers. Elles apparaissent en quelque sorte immanentes. Elles ne le sont sans doute pas ; car il n'y a rien d'immanent dans la science humaine. Toute doctrine, vraie aujourd'hui en ce qu'elle n'est infirmée par aucun fait connu, sera infirmée par quelque fait nouveau que l'avenir fera apparaître. La mécanique newtonienne est à reviser, parce qu'elle sépare le pondérable de l'impondérable. La chimie de Lavoisier et le principe de l'énergie font de même. Il est vraisemblable que ces divers principes se fondront en un seul dans l'énoncé duquel entreront à la fois le pondérable et l'impondérable. En chimie, cela ramènerait à une sorte de phlogistique envisagé sous un point de vue tout nouveau.

« Mais, quoi que réserve le lointain avenir, les grandes doctrines de ce siècle resteront longtemps à la base de toute la science et de toute l'industrie humaine. Elles ne sont pas seulement admirables par leur généralité et leur puissance, mais aussi par leur simplicité. La science newtonienne exige toujours le haut calcul. La science nouvelle, basée sur ces principes, peut s'en passer dans une certaine mesure, au moins quant à présent, et celui qui, le premier, a imaginé les raisonnements simples et féconds qui ont conduit à ces grandes doctrines relatives à l'énergie, est un homme mort à l'âge de trente-six ans, inconnu de son vivant, à peine célèbre en France, même aujourd'hui, bien qu'il soit reconnu partout ailleurs comme un génie de premier ordre et que, d'ailleurs, il porte un nom particulièrement cher à notre pays : c'est Sadi Carnot. Il n'est pas un raisonnement, il n'est pas une réflexion que nous fassions sur les grandes forces de la nature, dont on ne trouve l'origine dans les *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, publiées par Sadi Carnot en 1824, ou dans ses papiers posthumes, qui contenaient réellement le principe de l'équivalent mécanique de la chaleur et qui, malheureusement, ont été publiés trop tard pour que la gloire lui en restât. Des deux grands principes modernes, il n'en est qu'un auquel son nom reste attaché, bien qu'il ait conçu les deux. Mais en plus, c'est lui qui, le premier, aura publié les méthodes simples et profondes de la physique moderne.

« C'est cette simplicité dans les méthodes et les résultats qui ont fait que, soudain, à notre époque, la science a pu descendre du ciel newtonien sur la terre, que, pour la première fois, elle a pu se montrer aux hommes sans apparat, leur parler le langage compréhensif de la pratique et, par là, porter ses bienfaits partout : au domicile de l'humble comme dans la demeure du riche, au village comme à la ville, à la ferme comme à l'usine, au champ de labour comme au champ de manœuvre et même au champ de bataille ; qu'elle a débordé hors de ses amphithéâtres d'enseignement, hors de ses laboratoires ; qu'en rendant l'industrie scientifique, elle a, à son tour, trouvé des laboratoires auxiliaires dans toutes les industries et des apôtres dans chaque atelier, chez le contremaître, chez le simple ouvrier même. C'est vraiment dans l'œuvre de Sadi Carnot qu'on trouve l'origine de tout cela. Il semble que ce soit lui qui, le premier, ait travaillé à faire une réalité de ces pensées prophétiques exprimées par Condorcet presque à la veille de sa mort tragique : « Jusqu'à cette époque, les sciences « n'avaient été que le patrimoine de quelques « hommes ; déjà elles sont devenues communes « et le moment approche où leurs éléments, « leurs principes, leurs méthodes les plus sim- « ples deviendront vraiment populaires. C'est « alors que leurs applications aux arts, que « leur influence sur la justesse générale des « esprits seront d'une utilité universelle ». Déjà ils sont venus en partie les temps annoncés par Condorcet, et c'est Sadi Carnot qui aura été son premier exécuteur testamentaire. L'Académie des sciences s'est honorée récemment en s'associant à l'œuvre de la statue tardivement élevée à Lavoisier. Nous ne saurions oublier que Sadi Carnot attend encore la sienne. On l'a dit avec raison : il ne lui a peut-être manqué que de vivre pour être le Newton de notre siècle ; il en est à coup sûr le Galilée. Du grand astronome de Pise, il avait tout à la fois la finesse et la force.

IV

« Si les premières vérités nouvelles dont je viens de parler ont pu s'établir presque sans le secours des hautes mathématiques, celles-ci n'en restent pas moins, suivant la parole d'Ampère, la langue universelle, celle qui « ajoute à « la puissance du raisonnement plus que le « télescope n'ajoute à la puissance de l'œil, plus « que l'aiguille aimantée n'a ajouté aux progrès « de la navigation ».

« Elles aussi ont progressé dans notre siècle plus qu'à aucune autre époque. Entre leur puissance d'aujourd'hui et celle d'il y a cent ans, il n'y a pas moins de différence qu'entre la puissance des machines aux deux époques.

Digitized by Google

« Appuyées sur des observations de plus en plus précises, elles permettront à nos successeurs de pénétrer un peu plus profondément dans la connaissance de ce milieu mystérieux qui remplit l'univers, qui en fait un être unique et vivant, où l'œuvre des physiciens et des chimistes et l'œuvre de Pasteur nous auront seulement laissé entrevoir l'origine de toutes les forces aveugles ou conscientes dont dispose la nature. Par les merveilles que nous a données le peu que nous savons sur ces forces, on peut juger de celles qui nous restent cachées tout en étant peut-être bien près de nous et qui sont réservées à l'avenir.

« Par les quelques vérités générales qu'il a découvertes, notre siècle est celui qui aura le plus largement préparé cet avenir et il n'en pourra plus que jamais être séparé. »

SUR DE NOUVELLES MATIÈRES COLORANTES (1)

Par MM. E. GRIMAUX et L. LEFÈVRE.

A. — Couleurs azoïques.

Nous diazotons les matières colorantes dérivées du triphénylméthane et de ses homologues ou leurs sulfoconjuguées quand elles renferment des groupes NH^2, et nous faisons réagir, suivant les procédés connus, des phénols, des naphtols, des amines, sulfoconjugués ou non.

Nous opérons sur des triamines, des diamines, ou des monoamines.

On peut aussi employer les leucobases et, après formation de la couleur azoïque, oxyder ou non le côté leucobase.

1. *Triamines.*

Comme triamines, la fuchsine, la pararosaniline, la pseudorosaniline ou leurs leucobases, qui, traitées en solution chlorhydrique par 3 molécules de nitrite de sodium, fournissent des corps hexazoïques, qui réagissent sur les phénols, naphtols, comme la résorcine, les β-naphtolsulfonates, l'acide naphtionique, etc.

P. ex. : avec le β-naphtolsulfonate, rouge sur soie, et sur coton mordancé à l'alumine; avec la résorcine, jaune, etc.

2. *Diamines.*

Comme le diaminotriphénylméthane, le diamidotriphénylcarbinol, le diamidotriphénylméthane métanitré.

P. ex. : rouge ponceau se fixant sur laine ou sur coton mordancé à l'alumine, avec les β-naphtolsulfonates, etc.

3. *Monoamines.*

Comme l'acide picramique, le vert malachite méta-aminé ou sa leucobase. Avec ce dernier, les divers phénols et naphtols donnent des verts variés et dont la teinte diffère de celle du vert malachite.

On peut introduire dans les couleurs dérivées du triphénylméthane un groupe NH^2 capable d'être diazoté, en les traitant par le chlorure de benzyle nitré et réduisant ensuite.

(1) Plis cachetés déposés à la Société industrielle de Rouen les 6 février, 14, 17, 22, 24 mars et 12 juin 1889 et ouverts dans la séance générale de janvier 1900.

B. — Couleurs non azoïques du groupe des résaurines et des résoxéines ou analogues.

1. Jaune sur soie et laine, obtenu par l'action, à 100°, de SO^4H^2 : 1/2 p., sur résorcine : 1 p.
2. Action de l'acide azotique et de l'acide sulfurique sur la résorcine au bain-marie : jaune soluble dans les alcalis, teignant en bain de savon la soie, la laine, le coton mordancé (résoxéine).
3. Dérivé bromé du corps précédent teint en rouge.
4. Dérivé anilique de la résoxéine (action de l'aniline à 150°) : rouge brun.
5. Dérivé alcoolique de résoxéine et de la résaurine de Nencki (couleur à l'alcool).
6. Dérivés bromés du corps n° 5 : rouges, couleurs à l'alcool.
7. Dérivé bromé de la résaurine (teint en rouge).
8. Action de l'aniline à 150° sur la résaurine.

6 février 1889.

Note sur ce pli cacheté. — Les couleurs azoïques dérivées de la fuchsine ont été brevetées par la *Badische*; son brevet pour l'Allemagne, n° 58895, a été déposé le 11 octobre 1890, c'est-à-dire à une date postérieure à celle du pli cacheté de MM. Grimaux et Lefèvre. La combinaison avec l'acide salicylique se trouve actuellement dans le commerce sous le nom de : *jaune azo-alizarine C.*

Les couleurs azoïques du diaminotriphénylméthane font l'objet d'un brevet allemand, n° 43644, déposé le 31 octobre 1887 par MM. Bayer et Vregel, et constituent donc une antériorité au pli cacheté.

Les colorants azoïques de l'ac. picramique ont été cités par Gries dans son brevet allemand 3224 du 12 mars 1878.

Les colorants azoïques préparés avec le vert malachite *m.*-aminé (ou son leuco) ont fait l'objet de deux brevets allemands de la part de la maison Bayer, n°s 57452 et 58745 du 14 novembre 1889 et 11 avril 1900 (*vert azoïque*), conséquemment postérieurs au pli cacheté.

L. L.

Digitized by Google

SUR DES MATIÈRES COLORANTES BLEUES DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Par M. E. GRIMAUX.

Le méta-diméthylamino-phénate d'éthyle ou de méthyle de la formule :

$$C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)^2 & (1)\\ OC^2H^5 & (3)\end{cases} \quad \text{et} \quad C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)^2 & (1)\\ OCH^3 & (3)\end{cases}$$

traités par une solution benzénique de chlorure de carbonyle en présence de Al^2Cl^6, fournissent des matières colorantes bleues

$$C.Cl\left[C^6H^3\begin{cases}N(CH^3)^2\\ OC^2H^5\end{cases}\right]^3$$

qui ont la propriété d'être solubles dans l'eau et de se fixer directement sur laine, soie et coton mordancé au tannin.

L'éthyle ou le méthyle peuvent être remplacés l'un par l'autre, ou par d'autres radicaux alcooliques comme le benzyle ; ainsi, on peut prendre comme point de départ le méta-diéthylamino-phénate d'éthyle ou de méthyle, etc.

14 mars 1889.

Note sur ce pli cacheté. — La préparation de colorants dérivés des produits alkylés du diméthyl-*m*.-aminophénol a été décrite par E. Grimaux dans le *Bulletin de la Société chimique*, 1891 (t. V, p. 646).

L. L.

SUR DES MATIÈRES COLORANTES ROSES DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Par M. E. GRIMAUX.

Le diméthylaminophénate de méthyle (méta) chauffé avec son poids d'anhydride phtalique à 175°-180° C. pendant quelques heures donne une substance colorée qu'on rend soluble en la chauffant avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Cette solution est d'un rouge fluorescent : elle teint directement la soie et la laine et se fixe sur le coton mordancé au tannin.

Les groupes CH^3 peuvent être remplacés partiellement ou totalement par d'autres radicaux alcooliques, C^2H^5, C^3H^7.

Ainsi les corps :

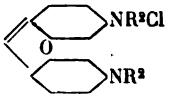
$$C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)^2 & (1)\\ OC^2H^5 & (3)\end{cases} \quad C^6H^4\begin{cases}N(C^2H^5)^2 & (1)\\ OCH^3 & (3)\end{cases}$$

chauffés avec l'anhydride phtalique donnent des matières colorantes présentant les mêmes caractères que la précédente.

17 mars 1889.

Note sur ce pli cacheté. — La formation d'une matière colorante rouge fluorescente en chauffant, avec l'anhydride phtalique, le diméthyl ou diéthyl-*m*.-aminophénate d'éthyle ou de méthyle est un fait à retenir, car il donne lieu à quelques observations.

Deux hypothèses se présentent : ou la condensation s'effectue le groupe alcoyl-phénol intact ou celui-ci, dans la réaction, se dédouble. Dans le premier cas, le groupe pyrone :



regardé comme caractéristique des couleurs fluorescentes, ne doit pas exister, et cependant il se produit un colorant rouge fluorescent. Avec le second cas, qui paraît plus probable — la couleur fournie se rapprochant beaucoup de la rhodamine — il faut qu'il y ait saponification de l'éther du phénol. Or, connaissant la grande stabilité des éthers du phénol (anisol, phénétol), il s'ensuivrait que la présence dans la molécule du groupe NR^2 diminuerait singulièrement cette stabilité.

La présence d'aminophénol non méthylé dans la base ayant servi aux expériences ne peut être admise, car, ayant fait moi-même ces expériences, je puis affirmer que le produit avait été débarrassé de tout phénol libre par des lavages répétés avec un alcali dilué ; de plus, la base bouillait entièrement dans l'intervalle de 1° seulement.

L. L.

SUR DES DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Par M. E. GRIMAUX.

1. L'orthoanisidine diméthylée, ainsi que le dérivé éthylé analogue, orthophénétoldiamino-diméthylé :

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3 & (1)\\ N(CH^3)^2 & (2)\end{cases} \quad C^6H^4\begin{cases}OC^2H^5 & (1)\\ N(CH^3)^2 & (2)\end{cases}$$

traités par divers agents oxydants, fournissent une matière colorante bleue, qui s'obtient, par exemple, en chauffant l'orthoanisidine diméthylée à 170° C. avec de l'acide arsénique. Elle se produit également par l'action oxydante de $C^6H^5SO^2Cl$ ou quand on chauffe le chlorhydrate au contact de l'air à 175°-180° C.

Cette matière colorante teint directement la soie, la laine et le coton mordancé au tannin. Ce dernier résiste au bain de savon bouillant.

2. La matière colorante rouge rose qu'on obtient par l'action de l'anhydride phtalique sur le métadiméthyl ou diéthylaminophénate de méthyle ou d'éthyle subit une transformation quand on la maintient quelque temps à 180° C. avec de l'acide sulfurique concentré.

La nouvelle matière colorante est d'un rouge moins violacé, plus jaune et plus vif et teint directement la soie et la laine et se fixe sur le coton mordancé au tannin, qui résiste assez bien au savon bouillant.

Les rhodamines substituées se comportent de la même façon avec l'acide sulfurique et de même les phtaléines passent à l'état de phtalidéines.

Digitized by Google

La rhodamine tétraméthylée, par exemple, fournit un rouge ponceau qui n'a pas les teintes violacées de la rhodamine.

Cette matière se fixe très bien sur soie et sur laine, et donne avec le coton mordancé au tannin une couleur rouge vif qui dégrade très peu par le savon bouillant.

24 mars 1889.

L'orthoanisidine diméthylée fournit avec le tétrachlorure de carbone une matière incolore, qui par oxydation avec PbO^2 fournit une matière colorante violette.

Le métadiméthylaminophénate d'éthyle fournit avec l'acide arsénique, à 180°-185° C., une matière colorante qui teint en grenat.

Note sur ce pli cacheté : voir *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. V, p. 646.

La phtaléine dérivée du diméthyl-*m*.-aminophénol, chauffée à 180° C. avec l'ac. sulfurique, se comporte comme la rhodamine, ce qui semblerait indiquer que dans la réaction avec l'anhydride phtalique il y a déméthylation de l'éther du *m*.-aminophénol.

L'action de l'acide sulfurique sur la rhodamine a été brevetée depuis par la *Badische*.

L. L.

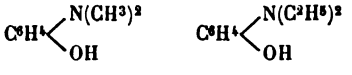
PRÉPARATION DES MÉTA-AMINOPHÉNOLS ALKYLÉS ET PRÉPARATION DE MATIÈRES COLORANTES

Par M. E. GRIMAUX.

I

Ils s'obtiennent par le procédé général indiqué par Cohn et qui consiste à chauffer la résorcine avec des amines entre 200° et 300°.

Avec la diméthylamine ou la diéthylamine, la résorcine, chauffée à 200°, pendant une dizaine d'heures, fournit le métadiméthylaminophénol et le métadiéthylaminophénol :

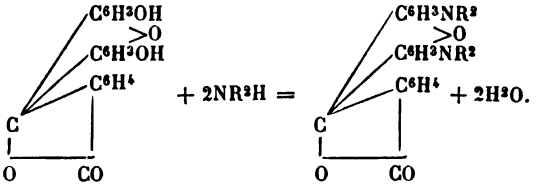


II

A. La fluorescéine, chauffée à 200°-225° C. avec la diéthylamine ou la diméthylamine donne des matières colorantes diverses, se rapprochant des rhodamines; l'une d'elles est soluble dans CO^3Na^2 et dans HCl, et teint en rouge rose fluorescent.

L'autre, soluble dans les acides, insoluble dans CO^3Na^2, teint en une couleur se rapprochant beaucoup de la rhodamine. Cette matière est peut-être identique avec les rhodamines alkylées.

Ces réactions ont été entreprises dans le but d'obtenir les rhodamines suivant l'équation :



B. Production d'une matière colorante verte se rapprochant du vert malachite en condensant le diméthylaminophénate d'éthyle ou de méthyle ou le diéthylaminophénate d'éthyle ou de méthyle avec l'aldéhyde benzoïque et le chlorure de zinc et oxydation subséquente.

L'aldéhyde benzoïque nitrée se comporte de la même façon.

22 mars 1889.

Note sur ce pli cacheté. — La préparation des *m*.-aminophénols et dérivés alcoylés par l'action des amines sur la résorcine a été indiquée dans un brevet allemand de Leonhardt (49060) déposé le 1er décembre 1888, mais rendu public seulement le 20 mai 1889.

L'action des amines sur la fluorescéine a été brevetée par Cassella et Cie (D. P. 56293) le 13 janvier 1890, c'est-à-dire postérieurement au pli cacheté de E. Grimaux.

L. L.

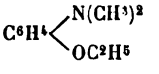
(Voir aussi *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. V, p. 2.)

SUR DES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DES MÉTA-AMINOPHÉNOLÉTHERS DIALKYLÉS

Par M. E. GRIMAUX.

Les méta-aminophénoléthers dialkylés de la formule générale : $C^6H^4 < {NR^2 \ (1) \atop OR \ (3)}$

comme le diméthylaminophénate d'éthyle

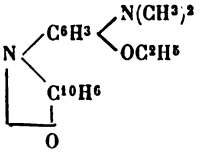


donnent des dérivés nitrosés par l'action du nitrite de soude et de HCl.

Ces dérivés nitrosés sont le point de départ de matières colorantes nouvelles comme pour la nitrosodiméthylaniline.

I. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaminophénate d'éthyle : $C^6H^3 < {N(CH^3)^2 \ (1) \atop OC^2H^5 \ (3) \atop NO \ (4)}$

réduit par la poudre de zinc et oxydé en présence d'α-naphtol par le bichromate de potasse donne un indophénol oxyéthylé



Digitized by Google

II. Le même chlorhydrate, chauffé avec une diamine aromatique comme la métatoluylène diamine, fournit une matière bleue (bleu de toluylène oxyéthylé) qui se convertit en une matière rouge par l'ébullition de sa solution.

III. Chauffé avec du β-naphtol en solution acétique, il donne une matière bleue (bleu de Meldola oxyéthylé).

IV. Chauffé avec de la poudre de zinc et oxydé en présence d'amines primaires, il donne des safranines.

V. Chauffé à l'ébullition avec le tannin, il donne une gallocyanine oxyéthylée un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'acétone, en bleu, donnant avec les acides des solutions rouges.

Ce corps teint en bleu pur et solide.

VI. Chauffé avec de la résorcine, il donne une matière bleue; en prolongeant l'action de la chaleur, on obtient une masse mordorée qui se dissout en bleu avec une nuance rougeâtre dans l'alcool faible.

VII. Réduit par la poudre de zinc et additionné de métadiméthylaminophénol en solution alcaline, il donne une solution qui s'oxyde immédiatement à l'air en donnant une substance bleue, soluble, teignant très bien le coton mordancé au tannin.

12 juin 1889.

(Voir *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. V, p. 646.)

NOTES SUR LE BLANCHIMENT

Par M. G. SAGET.

En 1896, M. Schweitzer préconisait l'addition d'aniline ou de phénol aux lessives de soude, pour l'enlèvement des taches de graisses minérales dans le blanchiment des tissus de coton (1).

L'huile pour rouge produit les mêmes résultats, peut-être d'une façon plus complète encore.

Les tissus peuvent être traités par l'huile pour rouge avant le blanchiment: un placage en huile à 5 °/₀ suivi d'un vaporisage sous pression, suffit pour que les taches graisseuses disparaissent par les lessives alcalines.

L'huile peut aussi être ajoutée aux lessives, soit à celles de chaux, soit à celles de sel de soude, soit à celles de soude caustique dans le blanchiment Mather et Platt.

Deux litres par mètre cube de soude caustique à 2° B. suffisent. L'huile est ajoutée dans la liqueur du saturating, qui est alors introduite dans le kier.

Dans les lessives de sel de soude ordinaire, on ajoute l'huile comme on y ajoute la solution de colophane. Toutes les opérations du blanchiment restent les mêmes.

L'addition d'huile peut être faite à la lessive de chaux. Pour cela, une fois la chaux éteinte, on y verse son poids d'huile, et on étend de la quantité d'eau nécessaire. On obtient ainsi un liquide laiteux ne déposant que très lentement, et pénétrant parfaitement les tissus, surtout à tiède.

Un lavage énergique à l'eau douce est nécessaire avant l'acidage pour enlever l'huile non décomposée.

L'addition de l'huile à la chaux paraît plus efficace que son addition aux lessives de soude.

Les tissus blanchis avec addition d'huile aux lessives sont beaucoup plus souples que ceux blanchis sans huile. Le chlorage se fait plus facilement et plus rapidement, et le titre de l'hypochlorite peut être abaissé.

L'acide sulfureux sous forme de sulfite ou de bisulfite alcalin peut être employé dans le blanchiment des tissus de coton, conjointement à l'huile pour rouge.

Son action décolorante ne se fait sentir que pendant l'acidage, les pièces, après passage en acide sur clapot, restant en tas pendant deux à trois heures. Un lavage suivi d'un léger chlorage donne ensuite un blanc pur.

L'addition du sulfite se fait à la lessive de chaux. Dans la chaux préalablement éteinte, additionnée de son poids d'huile pour rouge et de la quantité d'eau nécessaire, on verse son poids de bisulfite de soude 30°. La liqueur est laiteuse et ne dépose que lentement. On y passe les pièces vers 50 ou 60°; celles-ci s'imbibent très bien.

La lessive est donnée sous pression avec ce qui reste de liquide dans le clapot de chaux.

Si l'on a soin de chasser tout l'air de la cuve par la vapeur, aucun affaiblissement de la fibre n'est à craindre.

Après la lessive, on lave à l'eau chaude, puis on passe en acide chlorhydrique; on laisse reposer en tas en évitant les courants d'air. Le tissu blanchit à moitié. Il ne reste plus qu'à laver et à chlorer légèrement.

Une seconde lessive alcaline n'est pas nécessaire si les opérations ont été bien conduites.

La durée des lessives n'est pas diminuée.

On peut, en employant ce procédé, blanchir en un jour quelques pièces de coton.

On plaque les pièces dans la liqueur alcaline sulfureuse, et sans sécher on les vaporise sous pression pendant une heure et demie à deux heures; on lave à l'eau chaude, acide à tiède pendant une heure en acide chlorhydrique étendu, lave, chlore légèrement, lave et sèche.

(1) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1896, p. 321.

Digitized by Google

APPLICATION DE LA PRÉCIPITATION DES MATIÈRES COLORANTES BASIQUES PAR LES COLORANTS ACIDES A L'ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES MATIÈRES COLORANTES (1)

Par M. Alphonse SEYEWETZ.

Dans les conclusions que j'ai tirées à la suite de la détermination de la sensibilité de la précipitation des matières colorantes acides par les colorants basiques, j'ai fait ressortir la possibilité d'utiliser, d'une façon générale, la grande sensibilité de ces réactions dans l'analyse qualitative des matières colorantes.

En étudiant, en effet, les divers cas qui pouvaient se présenter dans la précipitation des matières colorantes basiques par les colorants acides, j'ai pu arriver à tirer de cette étude de nouvelles réactions pour l'analyse qualitative de ces substances.

J'ai entrepris la détermination de ces caractères analytiques à la suite des observations suivantes :

1° *Une matière colorante à caractère fortement acide ou fortement basique précipite, en solution étendue, la presque totalité des colorants respectivement basiques ou acides.*

2° *Une matière colorante à caractère faiblement acide ou faiblement basique ne précipite, en solution étendue, qu'un nombre très restreint de colorants respectivement basiques ou acides.*

3° *Une matière colorante quelconque possédant un caractère basique ou acide déterminé précipitera un nombre de colorants respectivement acides ou basiques, d'autant plus grand que les propriétés basiques ou acides de la première seront plus nettement accusées.*

En me basant sur les remarques précédentes, j'ai pu choisir une série de matières colorantes acides, par exemple, qui, dans les diverses classes de couleurs basiques, précipitent chacune un nombre déterminé de ces matières colorantes, sans précipiter les autres, ce qui constitue pour ces substances des caractères qualitatifs bien déterminés. J'ai également pu choisir dans les colorants basiques des réactifs analogues pour les colorants acides.

Ces réactions qualitatives sont, dans une certaine mesure, comparables à celles que l'on utilise avec les divers sels métalliques dans l'analyse qualitative des substances minérales, avec cette différence pourtant que, pour celles-ci, c'est surtout la couleur du précipité qui caractérise la réaction, tandis que dans le cas des matières colorantes, la couleur d'un grand nombre de précipités étant très voisine, celle-ci n'offre aucun intérêt pour les conclusions que l'on peut tirer de l'analyse.

(1) Extrait de la thèse de doctorat : *Sur les combinaisons des matières colorantes acides avec les matières colorantes basiques.*

Le seul caractère important est de savoir si la matière colorante donne ou non un précipité par les réactifs colorés qui ont été choisis dans les colorants basiques, si la couleur est acide ou *vice-versa*.

Il ne serait naturellement pas possible, étant donnée la grande variété de colorants artificiels, de les caractériser les uns des autres par ces réactions précipitantes, mais ce caractère qualitatif ne trouve son application dans la méthode d'analyse que je propose que d'une façon secondaire, lorsqu'il s'agit de se prononcer dans le cas où l'on n'a plus qu'à hésiter entre un petit nombre de couleurs d'une même classe.

Cette nouvelle méthode d'analyse met, en effet, en œuvre cinq genres de réactions différentes dans lesquelles la précipitation par les réactifs colorés est utilisée seulement après avoir éliminé un grand nombre de matières colorantes par les trois premiers genres de réaction.

Les réactions mises en œuvre sont les suivantes :

1° *Propriétés tinctoriales de la substance*;
2° *Dissolution dans l'eau et utilisation des propriétés acides ou basiques de la matière colorante*;
3° *Couleur de la solution aqueuse*;
4° *Précipitation par les réactifs colorés*;
5° *Réactions particulières avec les acides, les alcalis, les oxydants et les réducteurs.*

1° Propriétés tinctoriales de la substance.

Dans l'examen des propriétés tinctoriales de la substance, on pourra immédiatement diviser les couleurs, d'après leur affinité pour la fibre, en cinq grandes classes :

A. *Matières colorantes teignant le coton sans mordant*;

B. *Matières colorantes ne teignant pas le coton sans mordant, mais teignant le coton après mordançage au tannin et à l'émétique*;

C. *Matières colorantes ne teignant pas le coton sans mordant ou mordancé au tannin, mais teignant le coton mordancé aux oxydes métalliques*;

D. *Matières colorantes ne teignant le coton dans aucun cas, mais teignant la laine ou la soie*;

E. *Matières colorantes insolubles dans l'eau, ne teignant aucune fibre, mordancée ou non.*

Digitized by Google

Dans chaque groupe, on distinguera les couleurs susceptibles d'être rongées directement par la poudre de zinc de celles qui résistent à l'action de ce réactif.

Les matières susceptibles d'être rongées par la poudre de zinc pourront également être subdivisées en deux catégories, celles qui peuvent être rongées par le *protochlorure d'étain* et celles qui résistent à l'action de ce réactif.

2° Dissolution dans l'eau et utilisation des propriétés acides ou basiques des matières colorantes.

La sélection au moyen de la différence d'affinité pour les diverses fibres textiles dans les conditions précédentes ayant été obtenue, on distinguera dans chaque groupe les matières colorantes à peine solubles dans l'eau froide et qui ne colorent pas sensiblement ce réactif, de celles qui s'y dissolvent.

Dans les solutions aqueuses froides, on différenciera une matière colorante acide d'une couleur basique au moyen de deux réactifs généraux, dont l'un, le picrate d'ammoniaque, précipite les colorants basiques, et l'autre, l'auramine, donne un précipité avec les couleurs ayant un caractère acide.

3° Couleur de la solution.

Après avoir reconnu si la matière colorante est douée de propriétés acides ou basiques, on utilisera la couleur de la solution aqueuse pour effectuer une nouvelle séparation et on distinguera entre elles.

Les couleurs rouges et rouge orangé,
— jaunes, jaune orangé et brunes,
— bleues et violettes,
— vertes.

4° Précipitation par les réactifs colorés.

C'est donc après avoir soumis les matières colorantes analysées à la série des essais précédents et en avoir éliminé un grand nombre, que l'on pourra utiliser la précipitation par les réactifs colorés.

J'ai seulement donné jusqu'ici le principe des trois premières séries de réactions que j'utilise dans l'analyse qualitative des matières colorantes, afin de ne pas sortir du cadre de ce travail.

Par contre, je vais indiquer tous les détails de la quatrième réaction utilisée pour la séparation des matières colorantes entre elles, car cette réaction se rapporte plus particulièrement à l'étude que j'ai entreprise.

Pour montrer d'une façon suffisamment complète l'application que j'ai faite de ces réactions à l'analyse qualitative des matières colorantes, il est indispensable que je cite leur utilisation, dans les divers groupes de couleurs séparés grâce à leur affinité différente pour les fibres textiles.

A. Matières colorantes teignant le coton sans mordant.

Ces matières colorantes appartiennent aux classes suivantes :

Dérivés azoxyques,
— azoïques (couleurs diamines seulement),
— thiazoliques et azothiazoliques,
Matières colorantes aziniques (un très petit nombre),
Cachou de Laval et matières colorantes soufrées analogues.

La distinction entre ces diverses classes de couleurs ayant été obtenue par les différences que présentent les colorants vis-à-vis des rongeants, on établira dans chaque classe la division résultant du caractère acide ou basique des couleurs examinées, suivant qu'elles précipiteront par l'auramine ou le picrate d'ammoniaque, puis on les classera d'après la couleur de leur solution aqueuse dans les colorants :

Rouges et rouge orangé.
Jaunes, jaune orangé et brun.
Bleus et violets.
Verts.

et, dans chacun de ces groupes, on examinera si les matières colorantes précipitent ou non par les réactifs colorés que j'ai choisis. Ces réactifs sont préparés en solution aqueuse au 1/1000.

Pour séparer entre elles les couleurs acides j'emploie, suivant les cas, les réactifs suivants :

(291) Auramine O.
(79) Orangé au tannin R.
(304) Vert brillant.
(293) Pyronine A.
(425) Bleu de toluidine.
(442) Bleu de Célestine.
(78) Phosphine nouvelle G.
(335) Bleu de nuit.
(23) Brun Bismarck.

Pour séparer entre elles les couleurs basiques, je me sers des réactifs ci-dessous :

(1) Picrate d'ammoniaque.
(392) Fluorescéinate d'ammoniaque.
(322) Sulfofuchsine.
(26) Orangé III.
(27) Orangé IV.

Nota. — Toutes les couleurs qui sont citées dans cette étude sont précédées d'un nombre indiqué entre parenthèses.

Ce nombre est le numéro d'ordre donné à la matière colorante dans *la Chimie des matières*

Digitized by Google

colorantes que j'ai publiée en collaboration avec M. Sisley. Il suffira donc de se reporter à ce numéro pour connaître la formule de constitution de la matière colorante, que nous ne pouvons pas donner ici, et qu'il est indispensable de connaître si l'on ne veut pas être exposé à des confusions.

Dans les tableaux suivants, la lettre (P), indiquée dans les diverses colonnes correspondant aux réactifs, signifie que la matière colorante de la première colonne précipite par le réactif. Un trait (—) signifie que la précipitation n'a pas lieu.

a. Séparation des couleurs diamines entre elles. (Couleurs acides.)

Matières colorantes bleues.

Noms des couleurs.	Auramine G.	Pyronine G.
(184) Noir bleu diamine E..	P	P
(187) Benzoazurine G.....	P	P
(192) Bleu pur diamine A...	P	—

Matières colorantes violettes.

Noms des couleurs.	Auramine G.	Bleu de toluidine.	Vert brillant.	Orangé au tannin R.	Pyronine G.
(151) Violet diamine N....	P	—	—	—	—
(154) Gris direct R.....	P	P	P	—	—
(155) Bleu diamine 2B.....	P	P	—	—	—
(157) Bleu diamine BX....	P	P	P	—	—
(158) Noir diamine BH....	P	P	—	P	—
(159) Violet d'oxamine....	P	P	P	—	—
(163) Benzobleu noir G....	P	P	P	—	—
(170) Azobleu.....	P	P	P	—	P
(177) Bleu d'oxamine 3R...	P	P	P	—	P
(178) Bleu diamine 3B.....	P	P	—	—	—
(180) Azobleu noir.....	P	P	P	—	—
(181) Bleu diamine 3R.....	P	P	P	—	—
(182) Bleu diamine B.....	P	P	—	P	—
(183) Noir diamine BO....	P	P	P	P	P
(189) Azoviolet.....	P	P	P	—	P
(191) Azurine brillante 5G..	P	P	—	—	—
(194) Bleu naphtyle 2B....	P	P	P	—	—
(195) Sulfoneazurine.....	P	—	—	—	—

Matières colorantes jaunes.

Noms des matières colorantes.	Auramine G.	Pyronine G.	Bleu de toluidine.	Vert brillant.
(134) Vésuvine.....	P	—	—	—
(135) Brun Bismarck EE...	P	—	—	—
(140) Jaune d'or diamine....	P	P (après 2 ou 3 m.)	—	—
(149) Brun toluylène G.....	P	P	P	P
(175) Orangé toluylène G....	P	P	—	—
(176) Orangé toluylène R....	P	P	P	P
(196) Jaune de carbazol.....	P	P	—	—
(198) Orangé pyramine.....	P	—	—	—
(199) Rouge saumon.....	P	P	P	P
(200) Jaune pour coton G...	P	P	—	—
(207) Chrysophénine G.....	P	P	—	—
(209) Jaune de Hesse.....	P	P	P	—

Matières colorantes rouges.

Noms des matières colorantes.	Auramine G.	Vert brillant.	Bleu de toluidine.	Orangé au tannin R.	Bleu de Célestine.
(137) Brun toluylène RR.....	P	P	P	—	—
(138) Violet noir.....	P	P	P	—	—
(141) Cachou diamine.....	P	P	—	—	—
(142) Rouge Congo.....	P	P	P	—	—
(143) Congo Corinthe G.....	P	P	P	P	P
(147) Ecarlate diamine B.....	P	P	P	—	—
(152) Rouge solide diamine F...	P	P	P	—	P
(153) Brun diamine V.....	P	P	P	—	P
(164) Rouge d'anthracène.....	P	P	P	P	—
(166) Brun Congo R.....	P	—	—	—	—
(167) Benzopurpurine 4B.....	P	P	P	—	—
(168) Benzopurpurine B.....	P	P	P	—	—
(169) Congo Corinthe B.....	P	P	P	P	—
(171) Rozazurine G.....	P	P	P	—	—
(172) Rozazurine B.....	P	P	P	P	—
(173) Deltapurpurine 5B.....	P	P	P	P	—
(174) Deltapurpurine 7B.....	P	P	P	—	—
(185) Rouge diamine NO.....	P	P	P	—	—
(202) Rouge Saint-Denis.....	P	P	P	—	P
(208) Pourpre de Hesse N.....	P	P	P	—	—

b. Séparation des dérivés thiazoliques et azothiazoliques entre eux.

Matières colorantes jaunes.

Nom de la matière colorante.	Auramine.	Vert brillant.	Pyronine G.	Bleu de toluidine.	Orangé au tannin.
(572) Primuline.....	P	—	—	—	—
(573) Chromine R et G.	P	P	P	P	—
(574) Jaune chloramine.	P	P	—	P	—
(575) Mimosa.....	P	—	—	—	—
(576) Jaune de thiazol..	P	P	P	—	—
(577) Nitrophénine.....	P	P	P	P	P
(578) Jaune alcalin R...	P	—	—	—	—
(579) Jaune oriol.....	P	P	P	P	P
(580) Orangé p. coton G.	P	—	P	—	—
(581) Benzobrun 5R....	P	P	P	P	—
(584) Terracotta F.....	P	P	P	P	P

Matières colorantes rouges.

Nom de la matière colorante.	Auramine.	Pyronine G.	Bleu toluidine.	Vert brillant.
(583) Orangé p. coton.	P	—	—	—
(585) Géranine G.....	P	P	P	P
(586) Rouge Stanley..	P	P	P	—
(587) Erika R.....	P	P	P	P
(588) Géranine 2B....	P	P	—	—

c. Séparation des matières colorantes soufrées genre Cachou de Laval.

Nom de la matière colorante.	Auramine.	Orangé au tannin.	Pyronine G.	Vert brillant.	Bleu de toluidine.
(589) Cachou de Laval.	P	P	P	P	P
(590) Cachou de Laval S.	P	P	—	—	—
(591) Noir Vidal.....	P	P	—	P	—
(592) Noir Vidal S.....	P	P	—	P	—
(593) Thiocatéchine....	—	P	—	—	—
(594) Thiocatéchine S..	P	P	P	P	—
(595) Thiocatéchine N..	P	—	—	—	—
(596) Noir solide B.....	P	—	—	—	—
(597) Noir solide BS...	P	P	—	P	—

Digitized by Google

d. Séparation des azines entre elles.

Il n'y a qu'un petit nombre d'azines qui se fixent directement sur coton et seulement en bain acide.

Matières colorantes bleues.

(537) Indamine 6R.
(538) Indamine 3R.

Matières colorantes violettes ou noir violet.

(524) Nigrisine.
(525) Cinéréine.
(538) Indamine 3R.

On distingue facilement ces colorants les uns des autres, vu leur petit nombre, par leurs réactions particulières, sans avoir recours à la précipitation par les matières colorantes.

B. **Matières colorantes ne teignant pas le coton sans mordant, mais teignant cette fibre après mordançage au tannin et à l'émétique.**

a. Séparation des azoïques entre eux.

Jaunes et bruns.

Noms des couleurs.	Picrate d'ammoniaque.	Fluorescéinate d'ammoniaque.
(21) Jaune d'aniline.....	—	—
(24) Chrysoïdine.....	P	P
(25) Brun Bismarck.....	P	P
(79) Orangé au tannin R..	P	—
(134) Vésuvine.....	P	P

b. Séparation des dérivés du di- et du triphénylméthane entre eux.

Jaunes.

Noms des couleurs.	Picrate d'ammoniaque.
(291) Auramine O.....	P
(292) Auramine G.....	P

Bleus.

Noms des couleurs.	Picrate d'ammoniaque.
(332) Bleu Victoria R.....	P
(333) Bleu Victoria B.....	P
(334) Bleu Victoria 4R.....	P
(335) Bleu de nuit.....	P

Rouges.

Noms des couleurs.	Picrate d'ammoniaque.	Sulfofuchsine.
(293) Pyronine G.....	P	—
(294) Pyronine B.....	P	—
(297) Rouge d'acridine 3B.	P	—
(314) Parafuchsine.....	P	P
(315) Fuchsine.....	P	P
(319) Violet Hofmann R..	P	P
(320) Violet rouge 5R....	P	P
(337) Fuchsine MLB.....	P	P
(386) Rhodamine B.....	P	—
(387) Rhodamine G.....	P	—
(388) Anisoline.....	P	—
(389) Rhodamine S.....	P	—
(391) Rhodamine 6G....	P	P

Verts.

Noms des couleurs.	Picrate d'ammoniaque.	Orangé B.	Fluorescéinate d'ammoniaque.
(299) Vert Malachite.....	P	P	P
(300) Vert solide B.....	P	P	—
(301) Vert Victoria.....	P	P	—
(302) Vert malachite à l'alcool.	P	P	—
(338) Vert méthyle.....	P	P	P
(339) Vert éthyle.....	P	—	—
(340) Vert à l'iode.....	P	—	—

Violets.

Noms des couleurs.	Picrate d'ammoniaque.	Fluorescéinate.
(316) Violet de méthyle...	P	P
(317) Violet cristallisé....	P	—
(318) Violet à l'éthyle....	P	—
(321) Violet benzylé.....	P	P

c. Séparation des dérivés de la quinone imide entre eux.

Matières colorantes rouges.

Noms des substances.	Picrate d'ammoniaque.	Orangé B.	Fluorescéinate d'ammoniaque.
(470) Rouge de toluylène....	P	P	P
(478) Giroflé.....	P	—	—
(479) Safranine.....	P	P	P
(480) Safranine GGS.....	P	P	P
(484) Ecarlate d'induline.....	P	P	—

Digitized by Google

Matières colorantes bleues.

Noms des matières colorantes.	Picrate d'ammoniaque.	Orangé IV.	Sulfofuchsine.	Orangé III.	Fluoresceïnate d'ammoniaque.
(420) Bleu méthylène B	P	—	—	—	—
(421) Vert méthylène G	P	—	—	—	—
(423) Gentianine	P	—	P	—	—
(425) Bleu de toluidine	P	—	P	—	—
(426) Bleu méthylène nouveau N.	P	—	P	—	—
(437) Bleu Capri	P	—	—	—	P
(438) Gallocyanine	—	—	—	—	Louche P Louche
(439) Bleu Dauphin	—	—	P	—	—
(440) Prune O	—	—	P	—	—
(441) Bleu de Gallamine	—	—	P	—	—
(442) Bleu de Célestine	—	—	P	—	—
(443) Bleu gallanilique	—	—	P	—	—
(452) Bleu de Meldola	P	—	P	—	—
(454) Bleu de Nil 2N	P	—	P	—	P
(455) Bleu méthylène nouveau 2G.	P	—	—	—	P
(456) Muscarine	P	P	—	P	P
(457) Vert solide	—	—	—	—	—
(483) Violet neutre solide B	P	—	P	—	—
(490) Bleu indoïne R	P	—	P	P	P
(491) Indazine M	P	P	P	P	P
(506) Mauvéine	P	P	P	P	P
(507) Induline 3B à l'alcool	—	—	—	—	—
(512) Bleu de paraphénylène R	P	—	P	P	P
(513) Bleu métaphénylène 2B	P	—	P	P	P
(514) Bleu métaphénylène R	P	—	P	P	P
(515) Vert azine	P	—	P	P	P
(516) Vert azine S	P	—	P	—	P
(517) Bleu de Bâle R	P	—	Louche P	—	Louche P
(518) Bleu de Bâle 2B	P	—	—	—	—
(524) Nigrisine	P	—	—	—	—
(525) Cinéréine	—	—	—	—	—

C. Couleurs ne teignant pas le coton non mordancé ou mordancé au tannin.

1° *Colorants nitrés et hydrazoniques.* — Ils sont faciles à distinguer des autres colorants par leurs caractères spéciaux, et il n'est pas nécessaire d'utiliser, pour les reconnaître, la précipitation par les réactifs colorés.

2° *Couleurs teignant les oxydes métalliques.* — Ces couleurs appartiennent aux classes suivantes :

Oxyquinones.
Quinones oxines.
Oxycétones.
Azoïques pour mordants.
Oxazines (gallocyanines).

a. Séparation des azoïques pour mordants.

Matières colorantes jaunes et brunes.

Noms des couleurs.	Auramine.	Noms des couleurs.	Auramine.
(81) Jaune d'alizarine JJ	P	(86) Jaune Foulon	P
(82) Jaune d'alizarine R.	P	(87) Jaune d'alizarine de Prague	P
(83) Brun au chrome RR.	P		P
(84) Jaune diamant G	P	(90) Jaune pour laine	P
(85) Jaune MG	P		

Les réactifs colorants ne paraissent pas présenter de différences bien nettes avec ces matières colorantes. Aucune différence appréciable avec les réactifs suivants :

Auramine, orangé au tannin R, vert brillant, pyronine.

Matières colorantes rouges.

Il n'y a que le (89) Chromotrope 2R.

Il ne précipite aucun des réactifs basiques précédents.

Matières colorantes bleues (basiques).

Nom des matières colorantes.	Auramine.	Orangé au tannin R.	Pyronine G.	Bleu Célestine
(440) Prune O	—	P	—	—
(441) Bleu de Gallamine.	—	P	—	—
(442) Bleu de Célestine	P	—	—	—
(450) Phénocyanine TB	P	P	—	P

Matières colorantes bleues (acides).

Noms des matières colorantes.	Auramine.	Orangé au tannin.
(444) Indigo gallanilique PS.	P	P

Matières colorantes brunes.

Il n'y a que (459) Oxynaphtine.

b. Séparation des oxyquinones entre elles.

1° Oxyquinones solubles dans l'eau froide ou bouillante.

Matières colorantes bleues et bleu verdâtre.

Noms des matières colorantes.	Auramine.	Orangé au tannin R.
(267 *bis*) Noir d'alizarine S	P	P
(268 *bis*) Noir d'alizarine WR	P	P
(283) Bleu d'alizarine SNG	P	P
(286) Vert d'alizarine S	P	—
(290) Vert d'alizarine S et en pâte	P	P

Matières colorantes rouges ou orangées.

Noms des matières colorantes.	Auramine.	Orangé au tannin R.
(271 *bis*) Rouge d'alizarine S	P	P
(276) Alizarine GI	P	P
(278) Alizarine SX	P	P
(288) Bleu indigo d'alizarine	P	P
(279) Alizarine 2S	—	—

Jaunes.	Violet noir.	Rouges.	Gris bleu.
(269 *bis*) Alizarine V. (270 *bis*) Orangé d'alizarine.	(272 *bis*) Marron d'alizarine. (282) Alizarine cyanine G.	(275) Purpurine. (280) Alizarine Bordeaux B. (281) Alizarine cyanine R.	(284) Bleu d'alizarine WX.

Oxyquinones insolubles dans l'eau froide ou bouillante.

Digitized by Google

c. Séparation des oxazines et oxazones entre elles, plus une thiazine.

(427) Bleu brillant d'alizarine O.
(438) Gallocyanine.
(439) Bleu Dauphin.
(440) Prune O.
(441) Bleu de Gallamine.
(443) Bleu gallanilique.
(445) Vert gallanilique.
(446) Coréine RR.
(448) Coréine AR.
(450) Phénocyanine TB.
(459) Oxynaphtine.

Toutes ces matières colorantes précipitent par l'auramine, mais elles ne peuvent pas être séparées par les réactifs colorés habituels.

d. Séparation des oxycétones entre elles.

(542) Jaune d'alizarine D.
(543) Jaune d'alizarine A.
(547) Jaune d'alizarine W.

La séparation de ces matières colorantes par les réactifs colorés n'offre pas d'intérêt, étant donné leur petit nombre; leurs réactions particulières suffisent à les distinguer l'une de l'autre.

D. Couleurs ne teignant pas les mordants métalliques, mais teignant la laine et la soie.

Les matières colorantes se fixant dans ces conditions appartiennent aux classes suivantes :

Dérivés azoïques.
— du di- et du triphénylméthane.
— de la quinone imide.
— de la quinoléine et de l'acridine.

Après avoir reconnu à laquelle de ces classes appartient la couleur par les divers procédés de rongeage, on essayera l'action précipitante des réactifs colorés.

a. Séparation des azoïques entre eux.

Matières colorantes jaunes.

Noms des couleurs.	Auramine O.	Orangé au tannin.	Pyrosine G.	Phosphine nouvelle G.	Rouge acridine 3 B.	V. brillant.
(22) Jaune acide G	P	P	—	—	—	—
(23) Jaune acide R	P	P	—	—	—	—
(26) Orangé 3	P	P	P	—	—	P
(29) Jaune de métanile	P	P	—	P	P	—
(30) Jaune brillant S	P	P	—	—	—	—
(31) Jaune N	P	P	—	P	P	—
(33) Substitut d'orseille V	P	P	P	P	—	P
(39) Chrysoïne	P	P	—	—	—	P
(41) Orangé II	P	P	—	—	—	—
(42) Orangé de crocéine	P	P	—	—	—	—
(43) Orangé G	P	P	—	—	Trouble	—
(50) Orangé R	P	P	—	—	P	—
(83) Brun au chrome RR	P	P	—	—	—	—
(86) Jaune foulon	P	P	—	—	—	—
(87) Jaune d'alizarine de Prague	P	P	—	—	P	P
129) Brun de résorcine	P	P	—	—	—	P

Matières colorantes rouges.

Noms des couleurs.	Auramine.	Orangé au tannin R.	Pyrosine G.	Phosphine nouvelle G.	Rouge acridine 3B.	Vert brillant.
(34) Substitut d'orseille 3VN.	P	P	P	P	P	P
(35) Rouge Apollon	P	P	P	P	P	P
(38) Tropéoline V	P	—	—	—	—	P
(40) Orangé I	P	—	—	—	—	P
(52) Ecarlate R	P	—	—	—	P	P
(53) Ponceau de xylidine	P	P	—	—	—	P
(54) Ponceau de Hœchst	P	P	—	—	—	P
(55) Ecarlate palatin	P	P	—	—	—	—
(57) Ponceau de cumidine	P	P	—	—	—	P
(58) Ponceau 3 M	P	P	—	—	—	P
(60) Azoéosine	P	P	—	—	—	P
(65) Bordeaux B	P	P	—	—	—	P
(66) Ponceau cristallisé	P	P	—	—	—	P
(68) Brun naphtylamine	P	P	—	P	—	P
(69) Rouge solide D	P	P	—	—	P	P
(71) Rouge palatin	P	P	—	—	—	P
(72) Azorubine S	P	P	—	P	—	P
(76) Azofuchsine G	P	P	—	—	—	P
(78) Phosphine nouvelle G	P	P	—	—	—	P
(89) Chromotrope 2 R	P	P	—	—	P	P
(91) Rouge pour drap G	P	P	—	—	—	P
(92) Crocéine B	P	P	—	—	P	P
(95) Ecarlate pour coton R	P	P	—	—	P	P
(97) Ponceau 5 R	P	P	—	—	P	P
(99) Ecarlate crocéine 3 B	P	P	—	—	P	P
(100) Ecarlate Biebrich B	P	P	—	—	—	P
(101) Ponceau S extra	P	P	—	—	—	—
(103) Rouge pour drap B	P	P	—	—	P	—
(104) Crocéine 3 B	P	P	—	—	—	P
(105) Rouge pour drap G	P	P	—	—	—	P
(106) Rouge pour drap B	P	P	—	—	—	P
(108) Rouge pour drap 3 B	P	P	—	Trouble.	—	P
(110) Bordeaux G	P	P	—	—	—	P
(111) Ecarlate crocéine 7 B	P	P	—	Trouble.	—	P
(112) Bordeaux BX	P	P	—	Trouble.	—	P
(113) Brun acide	P	P	—	—	—	P
(120) Noir naphtylamine D.	P	P	—	—	—	P

Matières colorantes bleues et violettes.

Noms des couleurs.	Auramine.	Orangé au tannin.	Pyrosine G.	Vert brillant
(120) Noir naphtylamine D.	P	P	—	P
(37) Violet pour la laine S	P	P	—	—
(117) Noir jais R		P	—	—
(118) Noir Victoria B	P	P	—	P
(119) Noir diamant	—	P	—	—
(123) Noir naphtol B	P	—	—	—
(126) Noir bleu B	P	—	—	—
(127) Bleu diamine 6 G	—	P	—	—
(133) Noir bleu 12 B	P	P	P	—

b. Séparation des dérivés du di- et du triphénylméthane entre eux.

Matières colorantes vertes.

Noms des couleurs.	Auramine.	Orangé au tannin R.	Bleu de Célestine.	Vert brillant
(304) Vert éthyle	P	P	—	—
(305) Vert acide B	P	P	—	—
Cette couleur est à la fois acide et basique et précipite les réactifs des couleurs acides et basiques.				
(306) Vert acide J	P	P	—	—
(307) Vert de Guinée B	P	P	—	—
(309) Vert solide ext. bleuâtre	P	P	—	—
(354) Vert solide ext. bleuâtre	P	P	—	—

Digitized by Google

Matières colorantes jaunes.

Noms des couleurs.	Auramine O.	Orangé au tannin R.
(392) Uranine.....	P	P
(393) Jaune de fleurs DH..	P	P

Matières colorantes bleues et violet bleu.

Noms des couleurs.	Auramine.	Bleu de nuit.	Orangé au tannin R.	Phosphine nouvelle G.	Rouge acridine 3B.	Brun Bismarck.	Vert brillant en excès.	Bleu de toluidine.
(310) Bleu carmin surfin	P	P	—	—	—	P	P	—
(313) Bleu cyanol.....	P	P	—	—	—	P	louche P	—
(325) Violet acide 4 BN.	P	P	P	—	—	P	P	—
(326) Violet acide 6 B... (A. G. für Anilin.)	P	P	P	P	P	P	P	—
(327) Violet acide 6 B (Geigy).....	P	P	P	—	—	P	P	—
(328) Violet acide 7 B...	P	P	P	—	P	P	P	—
(329) Violet alcalin.....	P	P	P	—	—	louche	—	—
(330) Violet acide 6BN.	P	P	P	P	P	P	P	—
(331) Violet acide 10 B..	P	—	P	—	—	P	P	—
(343) Bleu alcalin D....	P	P	—	—	P	—	P	—
(344) Bleu alcalin.....	P	P	—	—	P	P	P	—
(345) — de Bavière DSF.	P	—	P	—	—	P	P	—
(346) — pour soie.....	P	P	P	—	P	P	P	—
(347) — de Bavière DBF.	P	—	P	—	P	P	P	—
(348) — à l'eau 6 B.....	P	P	P	—	P	P	P	—
(349) — d'Helvétie.....	P	—	P	—	—	P	louche	—

Matières colorantes rouges et violettes.

Noms des couleurs.	Auramine.	Bleu de nuit.	Orangé au tannin R.	Phosphine nouvelle G.	Rouge acridine 3B.	Brun Bismarck.	Bleu Célestine.	Vert brillant.
(322) Fuchsine...	P	P	P	P	—	P	—	—
(323) Violet rouge 4RS..	P	P	P	—	—	P	—	—
(324) Violet rouge 5RS..	P	P	P	—	—	P	—	P
(361) Violet de fuchsine.	P	—	P	—	—	P	—	—
(374) Coralline jaune....	P	P	P	—	P	P	—	P
(375) Acide rosolique...	P	—	P	—	—	P	—	—
(376) Violet au chrome..	P	P	P	—	—	P	—	—
(378) Coralline péonine.	P	P	—	P	P	P	—	—
(382) Violet au chrome..	P	P	P	P	—	P	—	—
(385) Homofluorescéine.	P	—	P	—	—	Louche	—	—
(394) Eosine.....	P	P	P	—	—	P	—	P
(396) Primerose.....	P	P	P	P	P	P	—	—
(397) Mandarine à l'alcool	P	P	P	—	—	P	—	Louche
(398) Erythrosine.....	P	—	P	—	—	P	—	—
(399) Pyrosine J.....	P	P	P	Louche	—	P	—	P
(400) Phloxine.....	P	P	P	—	—	P	—	P
(401) Phloxine TA.....	P	P	P	P	—	P	P	P
(402) Cyanosine B	P	—	P	—	—	P	—	—
(403) Rose Bengale.....	P	—	P	—	—	P	—	—
(404) Rose Bengale B....	P	P	P	P	P	P	—	P
(405) Cyclamine	P	P	P	—	—	P	—	—
(408) Chrysoline.....	P	P	P	—	P	P	P	P
(409) Auréosine.....	P	P	P	—	—	P	—	P
(410) Rubéosine	P	P	P	—	—	P	—	P
(411) Ecarlate d'éosine..	P	P	P	—	—	P	—	P
(412) Lutécienne.....	P	—	—	—	—	—	—	—
(413) Aurotine.....	P	—	—	—	—	—	—	—
(414) Saumon.....	P	—	—	—	—	—	—	—
(415) Flavéosine.....	P	—	—	—	—	—	—	—

c. Séparation des dérivés de la quinone imide entre eux.

Matières colorantes bleues, violettes et vertes.

Noms des couleurs.	Auramine.	Orangé au tannin.	Bleu Célestine.	Pyronine.	Vert brillant.
(422) Thiocarmin R.....	P	P	P	—	—
(444) Indigo gallanilique..	P	P	—	—	—
(510) Induline bleu soluble.	P	P	—	—	—
(520) Bleu foulon.....	P	P	P	—	—
(521) Bleu solide Coupier..	P	P	—	—	—

Matières colorantes rouges et violettes.

Couleurs basiques. — Précipitent par le picrate d'ammoniaque :

(476) Violet amythyste.
(477) Fuchsia.
(487) Rose de Magdala.

Couleurs acides. — Précipitent par l'auramine.

(485) Azocarmin G.
(488) Rosinduline G.

d. Séparation des dérivés de la quinone imide entre eux.

Matières colorantes jaunes.

(548) Jaune de quinoline à l'alcool.
(549) Jaune quinoline extra.
(561) Orangé d'acridine.
(562) Jaune d'acridine.
(563) Orangé d'acridine R.
(564) Benzoflavine.
(565) Phosphine.
(566) Rhéonine.
(567) Méthylphosphine.
(568) Phosphine brevetée G.

Toutes ces matières colorantes précipitent par l'*auramine*, mais elles ne donnent aucun caractère différentiel avec les réactifs colorés basiques que nous avons indiqués jusqu'ici.

La séparation des matières colorantes rouges et bleues ne présente pas d'intérêt, vu leur petit nombre.

La dernière des cinq grandes classes que nous avons établies pour séparer les matières colorantes les unes des autres comprend les matières colorantes insolubles ou à peine solubles dans l'eau froide.

La séparation de ces colorants entre eux ne pourra donc pas être obtenue par la précipitation avec les réactifs colorés acides ou basiques, puisqu'il est indispensable d'opérer sur des solutions aqueuses des colorants.

Les séparations partielles dans les différentes classes ayant donc été obtenues, on complétera les renseignements donnés par ces réactions au moyen des caractères particuliers de chaque couleur en les comparant à ceux que donnent les couleurs types.

Digitized by Google

Ces caractères comprennent : 1° *la couleur de la solution aqueuse*; 2° *celle de la solution alcoolique*; 3° *l'action des acides et des alcalis étendus sur la solution aqueuse*; 4° *celle de l'acide sulfurique concentré*; 5° *l'action des réducteurs, notamment le bisulfite de soude, le sulfite, l'hydrosulfite de soude et le protochlorure d'étain*; 6° *l'action des oxydants, particulièrement le permanganate de potassium suivi d'un traitement au bisulfite de soude, le persulfate d'ammoniaque, les hypochlorites, le bichromate de potasse.*

Dans ces conditions, on arrivera à distinguer facilement entre elles les matières colorantes qui n'auront pu être séparées par la précipitation avec les réactifs colorés, et j'ai remarqué que des matières colorantes de constitution très voisine n'ayant pu être différenciées par les divers procédés indiqués précédemment donneront le plus souvent, par l'action des divers réducteurs et oxydants qui ont été cités plus haut, des différences très nettes.

Analyse quantitative des matières colorantes.

La détermination de la composition des combinaisons des matières colorantes acides avec la fuchsine permet de doser la quantité de colorant pur que renferme une matière colorante à caractère acide, pourvu que celle-ci ne soit pas souillée d'autre colorant acide que celui soumis au dosage.

Les résultats pourront être tirés, d'une part, de la quantité totale de solution titrée de fuchsine pure nécessaire pour obtenir la précipitation complète d'un volume déterminé de solution, également titrée, du colorant impur soumis à l'analyse; d'autre part, du poids de combinaison pure obtenue.

Si l'acide libre du colorant est insoluble dans l'eau seule et chlorhydrique, on aura un troisième moyen de contrôle par le poids de l'acide obtenu, après avoir extrait la fuchsine de la combinaison par l'eau chlorhydrique.

Une méthode analogue avait déjà été préconisée par C. Rawson (1) pour le dosage du *bleu de nuit* par le *jaune naphtol S* ou *vice versa*. Cet auteur avait constaté qu'une molécule de jaune naphtol S précipitait exactement deux molécules de bleu de nuit.

P. Roy et Appleyard ont appliqué la même méthode au dosage de l'acide picrique par le bleu de nuit et ont constaté qu'une molécule de bleu précipite une molécule d'acide picrique.

Ces méthodes de dosage, qui étaient considérées comme s'appliquant à des cas particuliers, pourront désormais, grâce à nos recherches, constituer des méthodes générales permettant, en partant d'une matière colorante basique, par exemple, pure et de constitution connue comme la fuchsine, de doser la plupart des matières colorantes acides.

Nous avons vu, en effet, que tous les colorants ayant un caractère nettement acide, que celui-ci provienne du chromophore renforcé ou non par des groupements acides ou de la substitution de groupes sulfoniques dans un colorant basique, forment, avec la fuchsine, des combinaisons suffisamment peu solubles pour permettre le titrage de ces colorants si l'on connaît la composition de la combinaison qu'ils donnent avec la fuchsine.

Il est inutile que nous donnions ici des exemples des résultats que peuvent fournir ces méthodes de titrage, car nous avons montré indirectement, dans un grand nombre de cas, les résultats que pouvait fournir cette méthode. En effet, lorsque nous faisions réagir les divers colorants acides sur la fuchsine, le poids total de combinaison recueillie concordait toujours avec la somme des poids respectifs de chacun des colorants purs dont on connaissait les rapports relatifs dans la combinaison par détermination de la composition de celle-ci.

Néanmoins, pour donner une confirmation plus complète encore à cette méthode, j'ai pris un colorant acide facilement isolable à l'état pur, l'*érythrosine*, je l'ai purifié par cristallisation dans l'alcool, puis je l'ai mélangé à de la dextrine et à du sulfate de soude.

Voici les quantités sur lesquelles j'ai opéré :

Ayant constitué une matière colorante acide impure de titre connu en mélangeant intimement 50 gr. d'érythrosine pure avec 10 gr. de sulfate de soude et 15 gr. de dextrine, j'ai fait deux solutions aqueuses titrées renfermant dans 1 l. l'une 4 gr. 095 de chlorhydrate de rosaniline, l'autre 8 gr. 80 d'érythrosine impure. Chacune de ces quantités représente 1/100 du poids moléculaire de ces colorants. En versant la solution de fuchsine dans celle d'érythrosine, il faudrait donc théoriquement, pour obtenir une précipitation complète avec les deux colorants purs, en admettant que la combinaison se fasse à raison de deux molécules de fuchsine pour une d'érythrosine :

200 c. c. de solution de fuchsine pour 100 c. c. de solution d'érythrosine.

Avec l'érythrosine impure employée, il nous a fallu, pour obtenir précipitation complète :

131 c. c. de solution de fuchsine pour 100 c. c. de solution d'érythrosine.

Théoriquement il faudrait : 133 c. c. 33 de solution de fuchsine pour 100 c. c. de solution d'érythrosine.

Le précipité provenant de la combinaison des deux colorants a été recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau froide, séché et pesé.

Le poids trouvé pour la combinaison est : 0 gr. 949, alors que le poids théorique est : 0 gr. 957.

Ce poids contrôle donc le résultat volumétrique.

(1) *Journ. Soc. Dyers et Color.*, 1888 (82).

Digitized by Google

Lorsqu'on aura réalisé avec les colorants basiques et un colorant acide pur, ce que nous avons fait pour les matières colorantes acides et la fuchsine, ce procédé de dosage que nous venons de généraliser pour les colorants acides pourra également être appliqué au titrage des colorants basiques, puisqu'il suffira de connaître la composition des combinaisons que fournissent ceux-ci avec le colorant acide choisi comme type.

Applications diverses. — En dehors des applications qu'elles peuvent recevoir dans l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes, les nouvelles substances constitueront une grande variété de colorants nouveaux insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool ainsi que dans certains dissolvants utilisés en impression pour l'application des couleurs insolubles dans l'eau. La triacétine de la glycérine, désignée commercialement sous le nom d'*acétine*, est dans ce cas. Elle dissout facilement les combinaisons des colorants basiques avec les colorants acides, ce qui peut permettre d'utiliser ces substances pour l'impression. Ces colorants se dissolvent facilement dans l'alcool avec une couleur intermédiaire entre celle du colorant basique et du colorant acide et se rapprochant le plus de celui ayant l'intensité colorante la plus grande.

Ainsi, en raison de la coloration rouge très intense de la solution alcoolique de fuchsine, la combinaison de cette couleur avec les divers colorants jaunes se dissoudra toujours dans l'alcool avec une couleur rouge orangé présentant une dominante rouge accentuée. En raison de leur insolubilité dans l'eau et de leur facile solubilité dans l'alcool, ces nouvelles combinaisons pourront également trouver d'utiles applications dans la fabrication des vernis.

NOUVELLES COULEURS

Rose direct G extra (*Sandoz*).

(*Éch. n° 9.*)

Couleur substantive pour coton s'appliquant comme les colorants du genre ci-dessous.

Rouges thiamine B, 4B et 8B (*Sandoz*).

(*Éch. n°s 10 et 11.*)

Ces colorants substantifs s'emploient pour la teinture du coton de la façon suivante : On prépare un bain de sulfate de soude à 25 °/₀ ou de préférence de sulfate d'ammoniaque (30 gr. par litre); on teint 1/2 h. à 1 h. au bouillon, laisse refroidir, et retire. Les bains ne s'épuisent pas, on les remonte avec 50 à 60 °/₀ de la quantité initiale de colorant, le sulfate d'ammoniaque étant ajouté selon le renouvellement de l'eau du bain.

Les rouges thiamine sont solides aux acides, la marque B résiste au chlorage, les marques 4B et 8B moins bien.

Rouge sulfone brillant B (*Sandoz*).

(*Éch. n° 12.*)

Les couleurs sulfone sont des colorants monoazoïques dérivés du *p.*-tolylsulfonaminonaphtol disulfo H; leurs applications mi-laine ont été indiquées dans la *R. G. M. C.*, 1900, p. 94, 384. Nous donnons aujourd'hui leur application sur soie; on teint sur bain bouillant d'acide sulfurique (1 à 2 °/₀), ou d'acide acétique (2 à 4 °/₀ d'acide à 40 °/₀).

Les nuances sont belles; elles résistent bien à la lumière, mais ne tiennent que modérément à l'eau.

Couleurs khaki sur tissu coton (*Meister*).

(*Éch. n°s 13 et 14.*)

Les tissus bien débouillis sont foulardés à la hot-flue dans les bains suivants, en évitant le fer qui produirait des taches verdâtres :

Vert solide O, pâte	120 gr.	120 gr.
Eau	2000 —	2000 —
Soude caustique à 22°	»	100 c.c.
Eau	2000 gr.	2000 gr.
Borax	150 —	»
Jaune d'alizarine N	»	40 —
Eau	»	2000 —
Huile pour rouge turc	50 —	50 —
Eau	2000 —	2000 —
Acétate de chrome 20° B	150 c.c.	250 c.c.
Eau	2000 gr.	2000 gr.
Solution alcaline de chlorure de cuivre	150 c.c.	225 c.c.
Eau	2000 gr.	2000 gr.
Porter à	10 litres	à 15 litres.

Verts domingo S, B et H (*Leonhardt*).

(*Éch. n°s 15 et 16.*)

On teint, à 40° C., sur bain de sulfate de soude et acide acétique à 8°B; après 1/2 h. de teinture, on ajoute au bain la même quantité d'acide acétique à 8° B. et après une nouvelle demi-heure le quart d'acide sulfurique. Par exemple, pour 100 gr. colorant on emploie 1 k. sulfate de soude, 400 gr. ac. acétique à 8° en deux fois et 50 gr. acide sulfurique.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 décembre 1900.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, Dépierre, G. Forel, Frey, de la Harpe, Keller, Nœlting, H. Schmid, Cam. Schœn, A. Thierry-Mieg, Weber, Wehrling, Weiss, Wyss, Oswald; total : seize membres.

Renouvellement du bureau. — M. Albert Scheurer est réélu secrétaire à l'unanimité.

Digitized by Google

M. Freyss, secrétaire adjoint, ayant donné sa démission, le comité charge, à l'unanimité, M. Oswald de lui succéder.

Le secrétaire adresse à M. Freyss l'expression des regrets de tous ses collègues au sujet de sa résolution et le remercie du dévouement avec lequel il a rempli ses fonctions.

Les membres du comité de chimie félicitent M. Albin Haller de la haute distinction dont il vient d'être l'objet, de la part de l'Académie des sciences, qui vient de lui offrir un siège à l'Institut; ils sont fiers de voir l'Alsace continuer à occuper une place d'honneur dans la section de chimie de cette haute assemblée, après y avoir brillé avec Wurtz, Schützenberger et Friedel.

MM. Nœlting et Freyss donnent communication de leur rapport sur le mémoire au concours « Lutéoline » que le comité a renvoyé à leur examen. Ce travail, des plus intéressants, ouvre un jour tout nouveau sur la constitution de la lutéoline et sur une série de corps non classés appartenant à la même famille.

Cette remarquable étude rentre absolument dans les données du prix n° 11 dont voici l'énoncé :

Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

En conséquence, et sur la demande des rapporteurs, le comité demande l'attribution du prix n° 11 à l'auteur du mémoire sur la lutéoline.

Enlevages, sur bleu cuvé, réservant le noir d'aniline. — M. Schmid, chargé de l'examen du pli de M. Prud'homme, a mis au jour les antériorités mentionnées dans le rapport suivant :

Rapport sur le pli cacheté n° 596, du 17 octobre 1889, de M. Prud'homme. — Le procédé en question — réserve rongeante sous noir d'aniline et indigo — avait au moins dix ans, au moment du dépôt du pli cacheté. Ainsi, l'échantillon joint à ce rapport a été fabriqué par M. A. Romann, en 1879-80, dans la maison J. Achon, à Barcelone, d'après les données de M. A. Wehrlin; mais, déjà un ou deux ans avant, le même procédé avait travaillé dans la maison Frères Kœchlin à Mulhouse; il provenait de M. Camille Kœchlin.

M. Daniel Holzach a également exécuté le même article, à Déville-lès-Rouen, avant 1889, après l'avoir fabriqué quelques années auparavant à Budapest.

Quoique l'article fût déjà vieux à la date du pli cacheté qui nous occupe, ce n'est que quelques années après qu'il a été livré à la publicité; M. Dépierre le décrit dans le troisième volume de son traité de teinture et d'impression, paru en 1893, et donne des échantillons.

Je propose de classer ce pli cacheté aux archives.

Note. — Une lettre de MM. Goldenberg Söhne certifie, avec échantillon à l'appui, que ce même article a été fabriqué par cette maison en 1882.

Plis cachetés déposés par M. Binder :

Demi-réserve sur mordant de chrome à teindre. — Renvoyé à l'examen de M. Romann.

Gélatine comme succédané de l'albumine dans la fabrication enlevage Prud'homme sur noir d'aniline. — Renvoyé à l'examen de M. Baumann.

Couleurs azoïques superposées au bistre de manganèse dans l'article enlevage sur bistre au sel d'étain. — Renvoyé à l'examen de M. Stricker.

Le comité décide la publication au procès-verbal d'un résumé du travail de M. Weber-Jacquel, que nous donnons ci-après :

Résumé du travail de M. Weber-Jacquel, par M. Oswald. — M. Weber-Jacquel, dans le but de traiter le coton en filature moins brutalement qu'on ne le fait actuellement, propose la marche suivante :

Égrener le coton, l'ouvrir sur une ouvreuse Crigton, le rendre perméable en le traitant dans une machine à laver, telles qu'en emploient les filatures de laine, par des substances comme : sulforicinates, alcool, décoction végétale : écorce de chêne, de châtaignier, de sumac, de quercitron, de cosses de fèves, de lichen, de varech, etc.; le sécher et le passer à la carde.

De ce fait, le battage violent et fatiguant la fibre serait supprimé et le coton débarrassé de ses impuretés et rendu plus doux, ce qui faciliterait le cardage et les opérations subséquentes. En outre, le fil obtenu serait déjà préparé pour la teinture sans décruage préalable, ce qui ménagerait encore sa force et son élasticité.

Cependant, une telle installation n'est pas encore faite et l'auteur traite seulement les rubans de carde ou les bobines des bancs-à-broches, avec les substances indiquées, avant leur teinture :

100 eau,
10 alcool,
10 sulforicinate,
5 décoction végétale 1 1/2 à 2° B.

Il supprime, de cette façon, les déchets du coton teint en bourre, tout en obtenant un coton souple et élastique.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

Séance du 9 janvier 1901.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bauer, A. Brand, Bronnert, Dépierre, Fischesser, G. Forel, Grosheintz, Jaquet, Frey, Freyss, Keller, Kopp, Michel, Nœlting, Cam. Schœn, Gust. Schœn, A. Thierry-Mieg, Stœcklin, Stricker, Trautman, Weber, Wehrlin, Weiss, Wild, Oswald; total : vingt-six membres.

Le secrétaire donne lecture d'une lettre de M. Albin Haller remerciant les membres du comité des félicitations qu'ils lui ont adressées à l'occasion de sa nomination comme membre de l'Académie des sciences.

M. Jules Garçon, 40 *bis*, rue Fabert, à Paris, a adressé à la Société industrielle le premier fascicule de l'*Encyclopédie universelle des industries tinctoriales.* Cette brochure donne le plan général de l'ouvrage, qui se composera de deux parties : l'une rétrospective, allant jusqu'en 1901; l'autre périodique, à partir de 1901. Cette dernière paraîtra annuellement. Les ouvrages, les périodiques et les brevets, tant avant qu'après 1901, y seront analysés, les périodiques revue par revue ou Société par Société. Enfin, une quatrième partie, qui sera « la synthèse et le couronnement de toute l'encyclopédie », comprendra les *Tables* : table générale des noms propres, et table générale des matières.

Suit la liste des publications périodiques, qui feront l'objet d'un dépouillement. Elles formeront 90 fascicules dans lesquels elles seront groupées par pays. Les brevets formeront 9 fascicules concernant les principaux pays d'Europe : France, Allemagne, Amérique, Angleterre, Belgique, Espagne, Italie, Suisse, Divers.

Il est très désirable que cette publication trouve

Digitized by Google

assez d'abonnés pour lui permettre d'atteindre son but. — Sur la demande du comité de chimie, la Société industrielle appuiera cette œuvre de sa souscription, et l'on ne peut que souhaiter de voir son exemple suivi par toutes les maisons d'impression et de teinture du monde entier.

M. Léo Vignon a adressé à la Société industrielle de Mulhouse une série de fascicules dont les titres figurent au sommaire. — Le comité remercie l'auteur de l'envoi de ces différentes notes, qui forment une importante contribution à la science de la cellulose.

M. Paul Wilhelm (manufacture de Serpoukhoff) a déposé, le 29 décembre 1898 et le 10 janvier 1899, deux plis cachetés, nos 1060 et 1075, concernant un enlevage blanc à la soude sur bleu d'indoïne.

Fabrication. — Préparer le tissu en tannin 25 gr. par litre, sécher, passer en émétique, laver, teindre en bleu d'indoïne 8 A ou RR, 50 gr. de colorant par pièce de calicot de 43 mètres. Passage en son, séchage.

Couleur : 350 dextrine sèche
320 eau
30 glycérine blanche
300 soude caustique 48° B.

Ne pas dépasser 40° centigrades au séchage, vaporiser de suite 2' à 3' au petit Mather et Platt avec *beaucoup de vapeur, pour éviter toute trace d'air*, passer en silicate de soude 40 gr. par 1 lit. 1/4 à 75° R. Savonner à 70° R., laver, sécher, chlorer, 1 p. hypochlorite 5° B. + 4 p. eau.

Le même procédé peut s'appliquer à certains colorants immédiats, tels que le bleu Chicago 6B : dans ce cas, on savonne au large à 40° R., sans chlorage ultérieur.

L'examen de ces plis est remis à M. Grosheintz.

MM. Albert Scheurer et Aimé Schœllkopf. — Acide lactique, son application au noir d'aniline. — Rapport sur un pli cacheté, déposé le 27 mars 1899 par M. Goldovsky, de la manufacture Sachar Morosoff, à Bogorodzk. — L'impression de ce pli au Bulletin est votée, ainsi que du rapport qui constate le peu d'efficacité de l'acide lactique pour atténuer l'affaiblissement du tissu.

M. Lucien Baumann. — Rapport sur le travail : réserves solides sous rouge de paranitraniline, par M. Marius Richard. — L'impression au Bulletin de ce travail, suivi du rapport, est votée.

Le comité demande l'adjonction de :

M. Marius Richard, proposé par M. Albert Scheurer;

M. Lucien Baumann, proposé par M. Frey;

M. Robert Hæflely, proposé par M. Wehrlin.

Mémoires au concours « Lutéoline ». — Le pli cacheté contenant le nom de l'auteur du travail sur la lutéoline a été ouvert à la séance mensuelle du 27 décembre. Outre le nom de l'auteur, M. St. de Kostanecki, professeur à Berne, il renfermait encore les noms de ses deux collaborateurs, MM. Joseph Tambor et A. Rozycki. M. de Kostanecki ayant obtenu une médaille d'honneur, l'assemblée du 27 décembre a prié le comité de chimie de décider quelle récompense serait attribuée à ses deux préparateurs. — Le comité décide qu'une médaille de bronze sera offerte à chacun d'eux, ainsi qu'à M. Wl. Feuerstein, ancien collaborateur du lauréat, qui a contribué à la découverte de la synthèse de la flavone, point de départ de celle de la lutéoline.

M. Jules Brandt a adressé au comité une note sur l'action des diazoïques sur la laine. — Ce travail sera examiné à la prochaine séance.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

ROUEN. — *Séance du 9 février 1900.*

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. J. Reber, son président.

Membres présents : MM. Reber père, Reber fils, Piequet, Blondel, Balanche, Lailler père, Le Roy Dubosc, Benner, Gascard père, Hoffmann, Marie, Bouet.

Membres absents et excusés : MM. Monet et Dosne.

MM. Blondel et Le Roy donnent communication de leurs observations sur les plis cachetés dont l'examen leur avait été confié lors de la dernière séance, et à la suite de ces observations le comité décide de déposer aux archives les plis dont l'énumération suit :

1° Pli n° 230, de M. Bonnet, sur un procédé pour teindre en noir inverdissable sur soie.

2° Pli n° 255, de M. Léon Brasse, sur la fabrication du sulfate de cuivre.

3° Pli n° 236, de M. G. de Bechi, sur un nouveau mode de préparation du nitrate d'ammoniaque.

4° Pli n° 231, de M. E. Langlois, pour l'emploi de nouveaux produits destinés à rendre les huiles siccatives à froid et à chaud et à tenir en suspension dans l'huile les matières colorantes destinées à la peinture.

5° Pli n° 248, de M. Jules Fribourg, sur un mode de fabrication des sulfures métalliques.

6° Pli n° 257, de M. G.-A. Le Roy, perfectionnement se rapportant à la fabrication de l'acide sulfurique.

Concernant les plis qui restent en mains de MM. Renard, Buguet et Courtonne, absents, ces messieurs seront invités par lettre à bien vouloir communiquer avant la prochaine séance les résultats de leurs examens.

Lecture est faite par M. Piequet de la note rédigée par M. Dosne, au nom de la commission chargée de l'étude des échantillons de bois ignifuges dont il avait été question dans notre séance du 1er novembre 1899.

Le comité, après cette lecture, est d'avis qu'il convient de demander des renseignements complémentaires sur l'originalité du procédé et aussi le prix de revient des matières qui constituent la fabrication de la Société dite des produits ignifuges.

M. Le Roy lit une note fort intéressante dans laquelle il propose de faire soumettre à une coloration spéciale tous les produits chimiques d'une nature toxique et qui, par suite de leurs applications dans l'économie domestique, présentent de réels et fréquents dangers.

Le comité, en votant des félicitations à l'auteur, demande la lecture de sa note en séance générale, ainsi que son impression à cent exemplaires.

Plusieurs membres font remarquer qu'une garantie supplémentaire pourrait être acquise par l'obligation imposée aux vendeurs de ne livrer semblables produits qu'en flacons sérieusement étiquetés, et au besoin d'une coloration spéciale.

M. Le Roy signale ensuite au comité l'emploi possible du tétrachlorure de carbone (CCl^4) en toxicologie, pour la recherche des substances alcaloïdiques. Le tétrachlorure de carbone serait employé de la même manière que les autres dissolvants (éther,

Digitized by Google

alcools, chloroforme, etc.) pour contribuer à isoler, à séparer et à caractériser ces substances.

M. Piequet entretient le comité d'une série d'essais qu'il a entrepris en collaboration avec M. Serracin sur la synthèse de l'indigo, permettant d'obtenir soit l'indigotine libre, soit sa production directe sur le tissu. Notre collègue présentera à une prochaine séance du comité une étude complète de cette intéressante question, laquelle marque un point dans l'histoire des matières colorantes.

Les chimistes se sont souvent plaints des renseignements incomplets fournis par les agendas de chimie en ce qui concerne la classification des produits; aussi le comité accepte avec empressement la proposition de notre vice-président, M. Piequet, de décerner une médaille d'argent pour un répertoire alphabétique, manuscrit ou imprimé, en langue française ou allemande, contenant tous les corps de la chimie minérale et de la chimie organique et indiquant la formule (atomique), le poids moléculaire, l'état physique, les poids de fusion et de sublimation, et la solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther. Un prix en espèces pourra être ajouté à la médaille si le comité de chimie juge que le travail le mérite.

A l'occasion des procès-verbaux qu'il est impossible de consulter pendant la durée de leur impression, MM. Blondel et Balanche font la remarque qu'il serait utile de posséder au siège même de la Société, soit un registre, soit un copie de lettres, renfermant le double de tous les procès-verbaux des séances du comité.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 9 mars 1900.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. J. Reber, Balanche, Blondel, Buguet, Dosne, André Dubosc, Gascard père, Houzeau, Kien, Lailler père, G.-A. Le Roy, Œsinger, Piequet, Serracin.

Absents et excusés : MM. Hoffmann et Schultz.

Lecture est donnée d'une lettre de M. Hoffmann, par laquelle notre collègue remet sa démission de secrétaire du comité. Cette démission, maintenue pour des raisons toutes personnelles par notre sympathique collègue, malgré les instances amicales de plusieurs membres du comité, est vivement regrettée par tous; M. le président exprime les regrets du comité et ses remerciements pour les services rendus par M. Hoffmann, qui d'ailleurs ne cessera pas de faire partie du comité ni d'assister à ses séances. Par suite d'un arrangement heureux avec le comité des beaux-arts, M. G.-A. Le Roy remplira les fonctions de secrétaire du comité de chimie, sur la demande unanime de ses membres.

M. Schultz, fixé maintenant à Paris, se met obligeamment à la disposition du comité de chimie pour le cas où il serait utile de faire représenter à Paris la Société industrielle. Cette proposition est accueillie avec reconnaissance, et le comité ne se fera pas faute, le cas échéant, de mettre à contribution la bonne volonté de notre collègue.

M. Buguet remet au comité deux plis cachetés qu'il avait eu à examiner : le n° 258 et le n° 226, relatifs tous deux à des piles électriques. Ces deux plis, sur la proposition du rapporteur, sont renvoyés aux archives.

Une demande de prix est adressée par M. Geschwind pour un ouvrage traitant des sulfates de fer, d'alumine, etc.; cet ouvrage ne pourra figurer qu'au prochain concours; il est confié à une commission composée de MM. André Dubosc, Frédéric Kopp et G.-A. Le Roy.

M. Serracin communique le résultat de recherches entreprises en collaboration avec M. Piequet pour obtenir l'ortho-nitrobenzaldéhyde d'une manière industrielle. Ils y sont arrivés par plusieurs moyens, et en particulier en oxydant l'ortho-nitroanisol

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 & 1 \\ NO^3 & 2 \end{cases}$$

Le groupe OCH^3 est attaqué et transformé, avec formation d'eau, en $O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$; mais ce groupement instable et d'ailleurs problématique subit une transposition moléculaire : le carbone méthanique vient se fixer au noyau phénylique et on obtient finalement

$$C^6H^4 \begin{cases} COH \\ NO^2 \end{cases}$$

qu'on isole et purifie par les moyens ordinaires.

M. le président remercie M. Serracin de sa communication, qui donne lieu à une intéressante discussion sur les diverses synthèses de l'indigotine. Il rappelle à cette occasion que M. Piequet doit présenter au Comité un travail sur l'indigo naturel et artificiel; notre collègue pense l'avoir terminé pour une des prochaines séances.

M. André Dubosc entretient le comité des nouvelles méthodes de fabrication de l'acide sulfurique; après un exposé sommaire de la question, le comité demande à MM. Buguet et Kien de vouloir bien se joindre à M. A. Dubosc pour une étude complète de ces procédés nouveaux et la préparation d'un exposé complet qui signalera dans nos Bulletins les changements importants survenus dans la fabrication d'un des produits les plus utiles à toutes les industries chimiques.

M. Houzeau remercie à nouveau le comité de la preuve d'affection qu'il lui a donnée en organisant la célébration de son cinquantenaire scientifique; M. le président lui répond que le comité de chimie a été heureux de constater, par le succès éclatant de cette manifestation, que l'initiative qu'il avait prise répondait aux sentiments de tous ceux qui connaissent, c'est-à-dire aiment et vénèrent notre éminent collègue.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

Séance du 12 avril 1900.

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. Piequet, vice-président.

Présents : MM. Blondel, Lailler père, Balanche, Serracin, Buguet, Gascard père, Courtonne, Piequet, Gasly, Ch. Reber.

Absents et excusés : MM. Reber père et Hoffmann.

M. Courtonne donne lecture d'une note de M. Léon Brasse et d'une addition à cette note (pli cacheté n° 239) sur la stérilisation économique des jus et particulièrement des décoctions de tannin par un mélange judicieux de plusieurs antiseptiques. La publication au Bulletin est adoptée.

Remerciements à M. Piequet pour son volume sur les « livres et procédés de teinture ».

Une description d'un procédé pour teindre en noir inverdissable la soie, de M. Bonnet, après examen de M. Blondel, est renvoyée aux archives.

M. Piequet donne lecture de la lettre de Mme Schlumberger accompagnant l'envoi des documents et mé-

Digitized by Google

moires laissés par son mari. Une commission composée de MM. Balanche, Serracin, Piequet, Blondel, est nommée pour classer et examiner ces divers documents et se réunira le 20 avril à cet effet.

La séance est levée à 6 heures 1/4.

Séance du 11 mai 1900.

La séance est ouverte à 5 heures.

Présents : MM. Reber père, Piequet, Courtonne, Mueller, Serracin, Baumann, Hoffmann, Gasly, Lecœur, Ch. Reber, Gascard.

Absents et excusés : MM. Lailler père, Blondel, Le Roy, Balanche.

M. Reber père donne lecture d'un extrait du procès-verbal de la séance générale du 4 mai sur l'utilité de publier un résumé de la situation actuelle des industries de la Seine-Inférieure, représentées à l'Exposition universelle, comparée à celle des industries similaires dans les autres départements.

Sur la proposition de M. Reber, une classification des diverses industries est adoptée et l'on procède à la nomination provisoire d'un délégué compétent pour chaque industrie.

Sont désignés pour :

1° Les produits chimiques pour la teinture, blanchiment, apprêts : MM. A. Dubosc et Le Roy.

2° Éclairage et pétrole : M. Kien.

3° Distillerie, amidonnerie, sucrerie : M. Courtonne.

4° Huiles et savons : M. Hoffmann.

5° Matières colorantes naturelles : Serracin.

6° Colorants artificiels : M. Justin-Mueller.

7° Teinture sur tissus et apprêts : M. O. Piequet.

8° Impression des tissus : M. R. Kœchlin.

9° Caoutchoucs : M. Hérubel.

10° Teinture sur écheveaux : MM. Lecœur et Blondel.

11° Gaz : M. Bertin.

12° Affinage des métaux : ?

M. Justin-Mueller fait ensuite une communication sur le séchage par le vide des tissus ; d'après des essais faits au Canada, on entoure un séchoir ordinaire à cylindre d'un manteau dans lequel on fait le vide au moyen d'une pompe à vide ordinaire ; en travaillant dans les conditions habituelles de température, on a un rendement trois fois plus grand qu'avec un appareil ordinaire ; en outre, ce système permet le séchage sur cylindre des tissus préparés (en naphtol, par exemple), car il n'y a pas d'oxydation à craindre en séchant de cette façon.

Remerciements et demande est faite à l'auteur de la communication d'apporter, si possible, de nouveaux détails sur cet appareil.

Les membres se séparent à 6 heures 1/2.

Séance du 8 juin 1900.

Sont présents : M. J. Reber, président ; Blondel, Piequet, Dubosc, Lailler père, Hoffmann, J. Mueller, Gasty, Le Roy.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

M. le président donne lecture d'une lettre de M. Prevost, notre collègue, annonçant l'envoi :

1° D'un ouvrage concernant l'application des couleurs d'alizarine en teinture et en impression ;

2° D'un carnet d'échantillons teints et imprimés ;

3° D'une notice concernant l'historique de la fabrication synthétique de l'indigo par la Société de la « Badische Anilin und Soda Fabrik ».

Le comité adresse ses remerciements à M. Prevost. Ces ouvrages seront déposés dans la bibliothèque.

M. Reber donne communication d'une circulaire de M. le ministre du commerce et de l'industrie, demandant des adhésions au sujet du 3e Congrès international de l'acétylène. M. Dubosc, devant assister à ce Congrès, offre de rapporter au comité les observations intéressantes qu'il pourra y recueillir. Le comité accepte et remercie M. Dubosc.

Lecture est donnée d'une lettre de notre collègue, M. Knieder, recommandant à l'attention du comité une communication de M. Louis Zorn, publiciste, ex-sous-directeur de l'École de chimie de Mulhouse. Cette communication est relative à un procédé breveté pour l'imperméabilité des tissus, dit « Waserperle ». Le comité, après examen, décide de demander à M. Zorn des explications plus détaillées sur ce procédé et l'envoi d'échantillons suffisants pour pouvoir renvoyer à une commission l'étude de la question.

M. Piequet présente, au nom de M. Maurice Lecœur, un échantillon d'une espèce particulière de gomme adragante provenant du Sénégal. Le comité serait désireux que M. Lecœur mît à notre disposition un échantillon suffisant pour étude.

M. A. Dubosc entretient le comité du fonctionnement industriel de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé dit de « contact ». Ce procédé, définitivement entré dans la pratique industrielle, est appelé à apporter dans la grande industrie chimique les mêmes changements économiques que ceux apportés jadis par le procédé Solvay dans la fabrication de la soude. Il permet de fabriquer l'acide dans des conditions exceptionnellement avantageuses d'installation, de rendement et de pureté. Le comité exprime le désir que notre collègue veuille bien relater dans une note destinée au Bulletin son intéressante communication.

Séance du 13 juillet 1900.

La séance est ouverte à 5 heures 45, sous la présidence de M. O. Piequet, vice-président.

Sont présents : MM. O. Piequet, Michel, Gascard père, Lailler père, Balanche, Justin-Mueller, Besselièvre, Hoffmann.

Absents et excusés : MM. J. Reber, Le Roy et Renard.

Lecture est donnée d'une lettre de M. Renard sur l'examen des divers plis cachetés de MM. Durand et Huguenin, Grimaux et Lefèvre. Ces plis seront déposés aux archives.

Puis d'une lettre du Congrès de chimie appliquée dans laquelle on prie la Société industrielle d'envoyer un délégué au Congrès et par laquelle on offre aux membres de la Société industrielle de pouvoir assister aux séances du Congrès sur la présentation de leur carte de membre de la Société.

Des remerciements seront envoyés au comité d'organisation du Congrès, et, sur la proposition de M. Besselièvre, on décide de faire parvenir, sans retard, aux membres du comité de chimie une lettre leur faisant part de l'offre bienveillante du Congrès, qui aura lieu du 23 au 31 courant, en y joignant leur carte de membre de la Société.

M. Piequet est nommé à l'unanimité délégué de la Société industrielle au Congrès de chimie.

On présente une nouvelle collection de tissus imperméabilisés remise par M. Knieder.

Le comité nomme pour l'examen de ces tissus une commission composée de MM. Balanche, Michel et Justin-Mueller.

M. Justin-Mueller communique un nouveau procédé de formation d'acide sulfurique concentré sans

Digitized by Google

chambres de plomb et soi-disant sans substances de contact catalitique. Ce procédé, breveté par A. Sébillot, consiste à faire passer les gaz d'acide sulfureux intimement mélangés en proportion convenable avec de l'air et des vapeurs d'eau par un four à étages. Les étages sont faits avec des plaques en terre perforées sur lesquelles se trouve une couche de coke. Les différents étages que les gaz sont obligés de traverser sont alimentés par de l'air et de la vapeur d'eau pour le maintien des proportions convenables. Une chose essentielle pour la formation de l'acide sulfurique par ce procédé est, outre l'observation rigoureuse des proportions appropriées au mélange, la température qui doit être ni trop chaude, ni trop froide.

M. Mueller fait observer que le coke doit jouer le rôle de substance catalitique.

Le comité prie M. Mueller de se joindre à la commission qui est déjà nommée pour l'étude des nouveaux procédés de formation d'acide sulfurique.

La séance est levée à 6 heures 50.

Séance du 31 août 1900.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Sont présents : MM. Ch. Besselièvre, Blondel, Piequet, Hoffmann, Michel, Lamy, Lailler père, Gascard père, Ch. Reber, Balanche, Le Roy, Monet, Dubosc.

MM. Marie, Delamare, Witz, Daguet, Grivault, Ruel, Lelong, Touzé assistent à la séance.

M. Piequet, vice-président, préside le comité en l'absence de M. J. Reber, excusé.

Sur l'initiative de M. Hoffmann, on met en discussion le projet d'un Congrès de chimie appliquée à la teinture et à l'impression sur étoffes, Congrès devant se tenir en 1901 sous le patronage de la Société industrielle. Le comité de chimie se déclare à l'unanimité très partisan de ce projet et adresse ses félicitations à M. Hoffmann pour sa proposition. Le comité décide de constituer un comité d'organisation chargé d'étudier les voies et moyens de réalisation dès que l'assemblée mensuelle de la Société aura donné son autorisation. Sans la préjuger, le comité, désireux de constituer sans retard un comité d'organisation, décide qu'une lettre circulaire d'appel sera adressée aux membres du bureau et du comité de chimie, lettre conçue en ces termes :

« Rouen, le 1er septembre 1900.

« Monsieur et cher collègue,

« Le comité de chimie, dans sa dernière réunion, le 31 août, a décidé qu'un *Congrès de chimie appliquée à la teinture et à l'impression sur étoffes* se tiendrait à Rouen en 1901, sous le patronage de la Société industrielle.

« Le comité de chimie a constitué un *comité d'organisation* chargé d'établir les bases du Congrès et d'étudier les questions relatives à son organisation.

« Ce comité d'organisation est composé par les membres du bureau de la Société et du comité de chimie, et par ceux des membres du comité de chimie qui, *avant le 15 septembre prochain*, auront envoyé par *lettre* leur adhésion au secrétariat de la Société industrielle ou au secrétaire du comité de chimie.

« Les membres du comité de chimie dont les noms suivent ont, dès à présent, donné leur adhésion, ce sont : MM. Besselièvre, G. Reber, Piequet, Le Roy, Gasly, Hoffmann, A. Dubosc, E. Blondel, Michel, Lailler père, Gascard père, Ch. Reber, Balanche, présents à la séance.

« Nous espérons, monsieur et cher collègue, que vous voudrez bien envoyer votre adhésion au comité d'organisation du Congrès. Nous vous prions d'agréer nos salutations les plus empressées.

« Pour le comité de chimie et par son ordre :

« *Le secrétaire du comité de chimie, faisant provisoirement fonctions de secrétaire du comité d'organisation du Congrès,*

« G.-A. Le Roy. »

Rien n'étant plus inscrit à l'ordre du jour, la séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 14 septembre 1900.

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. Piequet.

Membres présents : MM. Piequet, Justin-Mueller, Blondel, Hoffmann, Gascard père, Balanche, Ch. Reber, Benner, Dubosc, R. Kœchlin, Gasly.

Excusé : M. Reber, président.

M. Piequet donne lecture d'une lettre de M. C. Kurz, de Darnétal, demandant l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui sous le n° 605 et se faisant inscrire membre du comité d'organisation du prochain Congrès de chimie appliquée à la teinture et à l'impression.

MM. Justin-Mueller et Kœchlin sont également inscrits à ce comité.

L'ordre du jour amène la lecture d'un mémoire présenté au concours de 1900 par la Société française des glycérines pures Limited, et se rapportant à la question 7 : procédé rapide de dosage de la glycérine.

Une commission composée de trois membres est nommée en vue d'étudier le procédé décrit par cette Société.

M. Ruel, par l'intermédiaire de M. Hoffmann, communique au comité, à titre de curiosité, un ancien catalogue de drogues et produits chimiques. — Remerciements.

La parole est ensuite donnée à M. Blondel, présentant une note sur la dénaturation de l'acide acétique industriel, imposée par le fisc, et qui consiste à souiller inutilement cet acide des produits mêmes de son épuration.

Le comité, remerciant M. Blondel, se rallie à ses trop justes observations ; il est d'avis d'émettre une protestation contre l'emploi des dénaturants proposés par le fisc ; il demande en outre de publier au Bulletin le travail de M. Blondel (avec tirage à part à 25 exemplaires pour l'auteur) et de le communiquer à la Chambre de commerce et à la presse locale.

Revenant sur la question d'une École de chimie à Rouen, M. Blondel déclare se mettre à la disposition de M. Lecaplain pour lui assurer le concours de nombreux industriels ou professionnels, ce concours consistant en conférences et visites dans les diverses usines sous leur propre conduite.

Les adhésions sont déjà nombreuses, ajoute notre collègue ; lorsqu'elles seront toutes réunies, le programme de ces cours pourra être rédigé.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Note. — *Le retard dans la publication de ces procès-verbaux tient à ce que le comité de chimie de la Société industrielle de Rouen, malgré nos demandes réitérées, ne nous envoie pas le procès-verbal de ces réunions ; nous les prenons dans les Bulletins qui parviennent toujours en retard.*

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX

ÉTHÉRIFICATION des triphénylcarbinols par les alcools (Notice sur l'), par M. OTTO FISCHER (*Ber.*, **33**, 3356).

L'auteur a signalé cette réaction il y a déjà environ vingt ans. Il décrit dans cette communication les éthers méthylique, éthylique et benzylique du vert malachite. Le premier cristallise en aiguilles blanches fusibles à 150-151° et se colorant rapidement à l'air; le second cristallise en paillettes incolores, groupées en cercles et fusibles à 162°; le troisième cristallise en belles aiguilles soyeuses, blanches, qui se ramollissent vers 195° pour fondre à 198°. — L'auteur démontre que ce dernier éther régénère, sous l'action des acides : d'une part, l'alcool benzylique; d'autre part, le vert malachite, à l'état de sulfate.

M.-A. D.

LUTÉOLINE (Synthèse de la), par ST. V. KOSTANECKI, A. ROZYCKI et J. TAMBOR (*Ber.*, **33**, 3410).

Perkin donne à ce colorant la constitution d'une **1.3.3'.4'** tétraoxyflavone. — Les auteurs, adoptant ici, dans ses grandes lignes, la méthode qui leur permit de faire la synthèse de la chrysine, firent celle de la **1.3.3'.4'** tétraoxyflavone, corps qui se trouva être identique à la lutéoline. — En effet, leur produit présente les propriétés suivantes : aiguilles soyeuses, d'un jaune pâle, groupées en cercles ; ce corps perd à 150° une molécule d'eau de cristallisation : il fond vers 328-329°,5 et, toujours comme la lutéoline, se laisse sublimer, donne avec le chlorure de fer une coloration verte, avec l'acide chlorhydrique et l'amalgame de sodium une coloration pourpre, et se dissout, avec une coloration jaune verdâtre, dans l'acide sulfurique concentré.

Enfin les épreuves sur 19 mordants différents obtenues avec ce produit sont identiques à celles obtenues à l'aide de la lutéoline extraite du persil (Vongerichten) ou de la lutéoline extraite du réséda (Scheurer et Brylinski); la nuance jonquille obtenue sur alumine est particulièrement remarquable.

Cette synthèse repose sur l'action de l'acide iodhydrique sur une β-dicétone, de préférence exempte de groupe méthylène; ainsi la β-dicétone obtenue en faisant réagir l'éther éthylique de l'acide vératrique sur l'éther phloracétophénonetriméthylique.

Le colorant est purifié par saponification de son dérivé tétraacétylé.

M.-A. D.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

Perfectionn. aux manivelles pour passer les écheveaux ou des paquets de filés à travers les liquides [*Schiefner*] (E. P. 859, 13 janv. 1899-1er juill. 1899).

Dans la figure 38, l'arbre a repose d'un côté sur trois supports fixes a^1 et à son autre extrémité sur a^2 qui peut se déplacer sur a^3 de façon qu'après avoir enlevé la partie supérieure de la cuve et descendu la partie inférieure b on peut glisser sur la manivelle les écheveaux à merceriser ou à teindre. Les filés sont tendus sur les barres longitudinales d munies de côtes d^2 et mobiles autour de leurs axes d^1 par l'entremise de roues dentées et de chaîne, d^3, d^4, d^5.

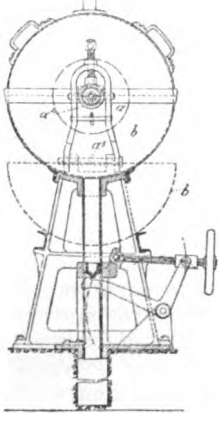


Fig. 39.

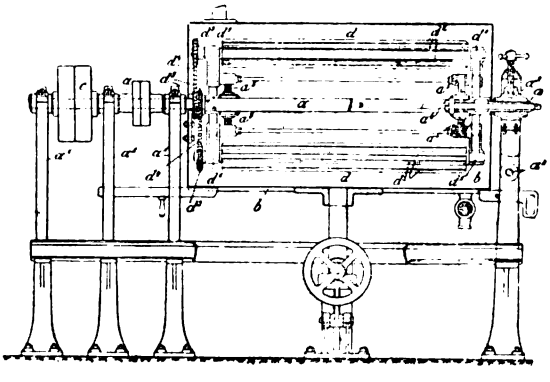


Fig. 38.

Fig. 40.

Pour étendre les filés, il suffit de mouvoir l'arbre intérieur a^4 qui communique par un système d'engrenage a^5 avec les axes des tiges d.

Digitized by Google

Appareil à force centrifuge pour la teinture de la laine [*O. Gruhne*] (E. P. 21090, 21 oct. 1899-2 déc. 1899).

Cet appareil est destiné à la teinture de l'indigo sur la laine. Quand la teinture est finie, l'appareil permet de déplacer rapidement et complètement la liqueur qui imprègne la marchandise en même temps qu'un courant d'air oxyde les leucobases fixées sur la fibre. L'appareil se compose d'un tambour perforé K où l'on dispose la marchandise à teindre. Ce tambour est situé dans une cuve M et repose pendant la teinture sur les portions G. L'axe rotatif P qui supporte le tambour peut être mû verticalement au moyen de la vis S et du levier H. A l'intérieur de K se trouve un cylindre perforé R dont la partie supérieure peut communiquer avec la tubulure L au moyen de A^1A^2. Au moyen d'une pompe et en ajustant les deux robinets D^1D^2, on peut faire traverser la laine par la liqueur de teinture dans deux directions opposées. Quand on a terminé la teinture, on arrête la pompe et isole le tube L. Le liquide retourne alors par L^1 dans la cuve inférieure. A l'aide de la manivelle I, on élève le tambour K, puis le met en révolution.

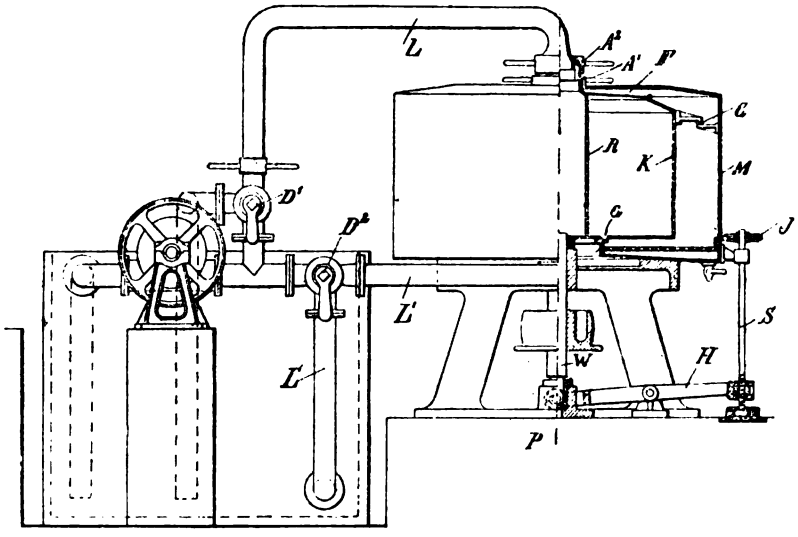


Fig. 41.

Cet appareil permettrait de grandes économies. La perte d'indigo (évaluée à 12 1/2 °/₀ de l'indigo employé) par entraînement de liqueur est ici évitée en même temps que le lavage est facilité. On peut réduire le volume du bain de teinture, d'où économie de vapeur. La dépense de l'hydrosulfite est aussi diminuée, car elle correspond surtout à la quantité de liqueur de teinture.

Perfectionn. aux machines à étendre et finir les tissus [*A. Thomson et Ripley et Son*] (E. P. 15872, 3 août 1899-9 juin 1900).

Ces perfectionn. ont pour objet de préserver les chaînes et les guides des machines à étendre par l'adjonction de rouleaux qui suppriment le frottement.

La pince 2 et les chaînons 3 ont la forme habituelle (fig. 42, 43, 44). On monte à l'extrémité de chaque chaînon un rouleau antifrotteur 5 qui s'appuie sur la paroi 15 du rail-guide. D'autre part, on fixe, au moyen de deux écrans 10, deux rouleaux antifrotteurs 12 à la partie inférieure de chaque pince; ces rouleaux s'appuient sur la paroi 14 des rails-guides.

Fig. 42.

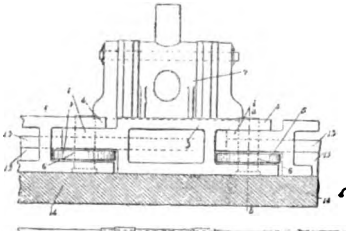
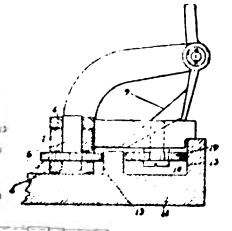


Fig. 43.



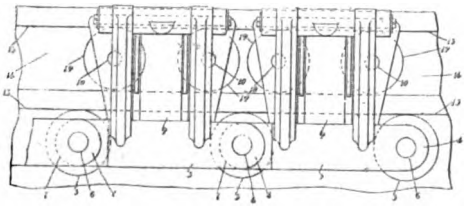


Fig. 44.

Appareil pour sécher les filés et autres substances fibreuses [*H. C. Longsdon*] (E. P. 12915, 21 juin 1899-12 mai 1900).

Cet appareil (fig. 45) se compose d'une série de tabliers ou de courroies qui voyagent dans une chambre A. Ces tabliers a, a^1, a^2 sont munis de chaînons a^3 qui s'adaptent dans les dents des roues b commandées par l'engrenage 1, 2, 3, 4, et les chaînes 5, 6, 7, 8, 9, de telle sorte que deux tabliers consécutifs voyagent dans des directions opposées.

Pour obtenir une bonne circulation de l'air chaud dans la chambre A, on dispose des éventails c c qui aspirent l'air de la chambre. L'air

Digitized by Google

chaud qui alimente la chambre arrive au-dessus des tabliers par les tuyaux g g' ; il est chauffé dans les appareils h h'. Des cloisons perforées m, m'

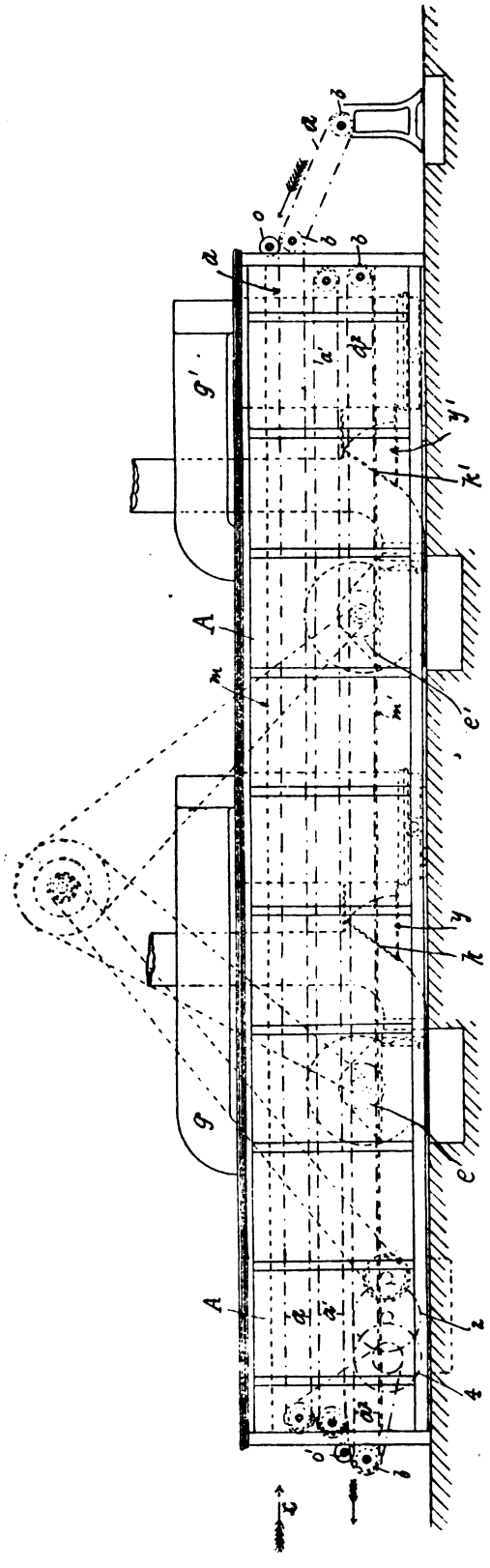


Fig. 45.

facilitent la bonne distribution de l'air dans l'appareil.

Des plaques guides n n' montées aux extrémités de la chambre facilitent le passage des filés d'un tablier au suivant. Un dispositif à l'entrée et à la sortie de la marchandise p p', diminue autant que possible le contact avec l'extérieur.

Les tabliers sont formés par les lattes de bois demi-cylindriques t fixés aux chaînons a^1 au moyen de rivets, et ces lattes sont réunies par des fils métalliques t^1.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES. — **Procédé pour la fabrication d'acide picrique** [*Wenghoffer*] (B. F. 303683, 11 déc. 1900).

On diazote une pâte liquide de 100 k. sulfanilique brut et d'eau et avec 40 k. de nitrite. On précipite, par 28 k. d'acide sulfurique, le diazobenzène sulfonique formé. La masse est additionnée d'acide azotique dont la concentration est telle, qu'après l'introduction, la densité de l'acide est d'environ 40° B. On chauffe lentement quand le dégagement de l'azote diminue, on arrête et laisse reposer 36 h. L'acide picrique se précipite, on le lave, on le turbine, et on le sèche.

Nouveau procédé de fabrication du camphre [*Soc. the Ampere electro-chemical cyr*] (B. F. 303812, 17 sept.-15 déc. 1900).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production d'un colorant azoïque violet** [*Badische*] (B. F. 302878, 8 août-16 nov. 1900).

On copule le diazo du : **1** : **8**-amidonaphtol-**5** : **7**-disulfonique avec l'α-naphtylamine.

Le colorant, en poudre de couleur foncée avec lustre vert, se dissout dans l'eau en violet rouge, virant au rouge brun par le carbonate de soude, pour tourner à l'orangé brunâtre après addition de soude caustique. Les acides minéraux précipitent le colorant de sa solution aqueuse en flocons violet brunâtre. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec teinte bleue. Teint la laine en violet solide aux alcalis.

Production de colorants azoïques [*Badische*] (B. F. 303184, 22 août-23 nov. 1900).

En faisant réagir des sulfites sur des amines aromatiques, il se forme des éthers sulfureux phénoliques. De même, en partant des diamines, on obtient les éthers sulfureux d'amidophénols (B. F. 297464).

Les éthers sulfureux d'amidophénols, par traitement avec du nitrite, se transforment en diazoïques qui copulés avec des amines et des phénols, donnent des colorants nouveaux, contenant encore le groupe phénol éther sulfureux :

$$\begin{array}{l} Y - N = N - R \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O.SO^2.Na \end{array}$$

Le groupe phénol-éther sulfureux rend plus soluble ces colorants de l'amidophénol et en les scindant ensuite, après teinture des alcalis acides ou oxydants appropriés, il en résulte une diminution de solubilité et, pour certaines, une augmentation de la solidité au foulon et au savon.

Ex. I : *Éther sulfureux des amidophénols.* — Chauffer

Digitized by Google

à 90-95° en agitant : 100 k. d'une solution à 20 °/₀ de **1 : 8**-naphtylènediamine-**4**-sulfonate sodique, avec 120 k. de bisulfite à 40° B. après quelques heures, en agitant, le produit de la réaction avec un faible excès de ClH chasse l'acide sulfureux par ébullition.

Colorant: **1 : 8**-*amidonaphtol éther sulfureux* β-*naphtol. Teint la laine en rouge orange.*

Colorant: **1 : 8**-*amidonaphtol éther sulfureux* **1 : 8**-*amidonaphtol*-**4**-*sulfonique en solution alcaline. Teint la laine en rouge violet.*

TRIPHÉNYLMÉTHINE. — **Fabrication de nouveaux produits de sulfonation des matières colorantes de la série bleu " Victoria "** [*Comp. Parisienne*] (B. F. 303197, 22 août-26 nov. 1900).

I. — 100 p. de bleu « Victoria B » sont dissoutes dans 2 000 p. de monohydrate. Après 24 h. la solution est versée sur la glace et le produit de sulfonation est filtré. Il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, très difficilement soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans une solution de savon. Il teint en bleu le calicot mordancé au tanin.

II. — 100 p. de la matière colorante: tétraméthyldiaminobenzophénone et phényl-α-naphtylamine sont dissoutes dans 2 000 p. de monohydrate. Après 24 h. la solution est versée sur de la glace, filtrée et lavée. La matière colorante est insoluble dans l'eau et dans les alcalis dilués, difficilement soluble dans l'alcool: elle se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré et dans une solution de savon. Elle produit sur calicot mordancé au tanin des nuances, bleu violet.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : MACHINES. — **Appareil à teindre les filés et les rubans peignés de laine et de coton, etc.** [*Cappio*] (B. F. 302482, 29 juill.-6 nov. 1900).

L'appareil est divisé, dans le sens des rayons, en deux out rois compartiments distincts, ABC (fig. 46 et 47), ou *abc*. Suivant les lignes génératrices du cylindre, celui-ci peut être divisé en un nombre plus ou moins grand de compartiments, tant longitudinalement que transversalement, sans que les propriétés de l'appareil s'en trouvent affectées, en formant ainsi autant de palettes ou d'augets de roue à aubes.

Lorsque la roue effectue un mouvement de rotation dans la direction de la flèche), les aubes du compartiment extérieur A tendent à transporter le bain de l'extérieur vers l'intérieur à travers le compartiment B dans lequel se trouvent disposés ou enroulés les rubans, ou les filés ou toute autre matière qu'il s'agit de teindre, même sous forme de tissu.

Lorsqu'on fait tourner la roue, les aubes du compartiment intérieur C tendent à transporter le bain de l'intérieur vers l'extérieur également à travers le compartiment B comme ci-dessus et A, par suite de l'inclinaison donnée aux aubes ou cloisons longitudinales.

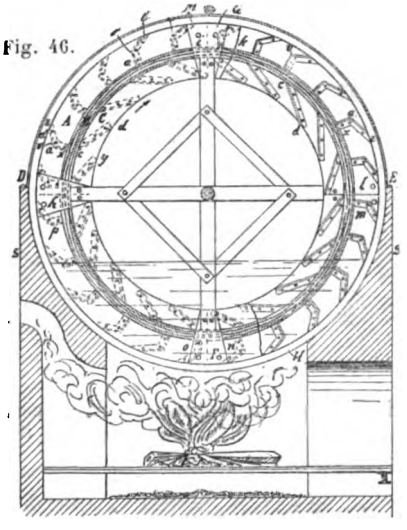


Fig. 46.

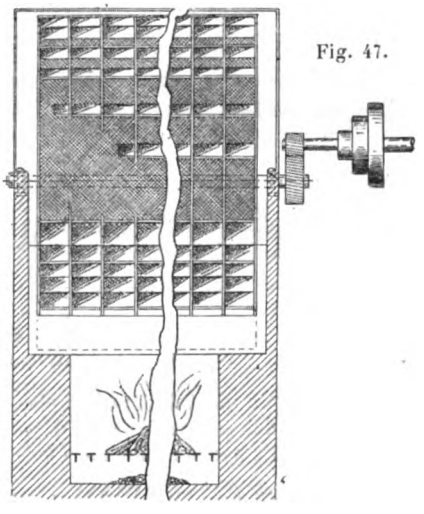


Fig. 47.

Les compartiments ABC peuvent être divisés en plusieurs parties démontables pour faciliter le chargement ou le déchargement de la partie *b* qui contient les matières qu'il s'agit de teindre.

APPRÊTS, MACHINES. — **Appareil à laver les matières textiles par dissolvant** [*Léon et Paul Sée*] (B. F. 298082, 2 mars-26 juin 1900).

L'appareil se compose d'une cuve A contenant le dissolvant. Dans cette cuve, en dessous du niveau du liquide, se trouve une série de couples de rouleaux de pression DE, FG, etc., qui servent à presser la matière textile entraînée entre deux toiles ou tabliers sans fin N et P. Le textile introduit en S entre les deux tabliers s'imbibe de liquide; ce liquide est exprimé une première fois par la pression des rouleaux DE. Le textile s'imbibe de nouveau dans l'intervalle qui sépare le premier couple de rouleaux DE, du couple suivant EG et ainsi de suite, autant qu'il est nécessaire.

Le textile nettoyé et dégraissé passe entre les rouleaux expresseurs et l'opération est terminée. La matière encore imbibée du liquide dissolvant est passée à l'essoreuse. Entre les derniers rouleaux K et L et le couple précédent, la matière peut être arrosée de liquide neuf qui est exprimé par les rouleaux KL.

Par ces lavages successifs, toute la graisse et les impuretés sont séparées de la matière textile et se déposent en raison de leur densité au bas des cuves *a*, *a'*, *a''*, etc., d'où on peut les évacuer.

Digitized by Google

Les cloisons *b*, *b'*, *b''*, etc., servent à diviser le bain en compartiments de plus en plus propres, à mesure que la matière textile avance. Le liquide, après clarification et distillation, peut resservir indéfiniment,

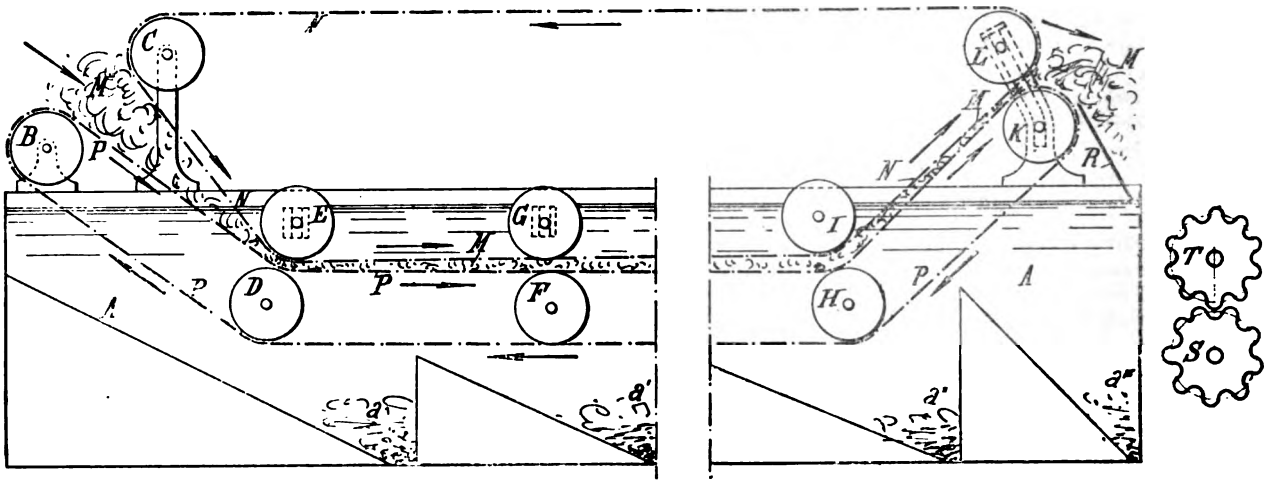


Fig. 48.

sauf une légère évaporation. Les rouleaux peuvent être cannelés comme il est indiqué en *s*, *t*.

IMPERMÉABILISATION. — **Procédé pour le traitement électro-galvanique des tissus dans le but de les rendre imperméables** [*G. et P. de Mistral*] (B. F. 302 263, 17 juill.-26 oct. 1900).

Le procédé consiste à imprégner complètement le tissu d'une solution d'un sel métallique capable de

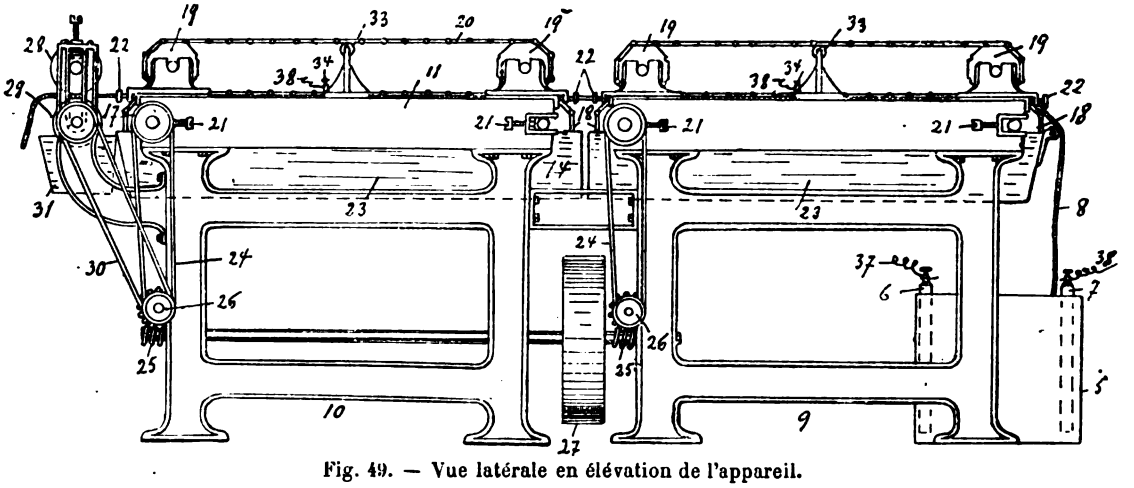


Fig. 49. — Vue latérale en élévation de l'appareil.

céder, à l'électrolyse, un oxyde insoluble, puis à placer le tissu imbibé entre des électrodes non oxydables et à le faire traverser par un courant électrique en produisant en conséquence un oxyde insoluble, qui garnit les interstices du tissu et le rend imperméable.

BIBLIOGRAPHIE

CHARLES GERHARDT.

Sa vie, son œuvre, sa correspondance; 1816-1856.

Document d'histoire de la chimie, par MM. Édouard GRIMAUX et Charles GERHARDT. — Paris, 1900.

La vie a des coïncidences cruelles; ce volume, monument de piété filiale élevé par M. Gerhardt à la mémoire de son illustre père, avec la collaboration d'Édouard Grimaux, était à peine achevé, que la mort impitoyable enlevait celui-ci, à la science et à l'affection des siens. De telle sorte que le panégyrique du fondateur des théories modernes de la chimie est précédé de la nécrologie d'un de ses auteurs.

C'était à l'époque où les maîtres, disciples immédiats du grand Lavoisier: Berthollet, Thénard, Gay-Lussac, Chevreul, enseignaient la science nouvelle de la chimie, que naquit à Strasbourg, en 1816, Charles Gerhardt. Comment et par quelle volonté tenace, cet Alsacien destiné à l'industrie se tourna-t-il vers cette chimie? Ce n'est point la place ici de le raconter. Ce qu'il faut dire et redire, c'est cette lutte, lutte épique, lutte mémorable soutenue par ce jeune homme contre des doctrines qu'il jugeait mauvaises, encore que professées par ses maîtres; et telles furent la puissance de son génie, l'influence de ses belles découvertes, l'ardeur de ses convictions, la fermeté de sa volonté inébranlable, que, seul, en butte à la jalousie, à la malveillance, ayant contre lui la coalition des incapables et des puissants, dont

Digitized by Google

les théories étaient sapées à la base, celles des envieux et des jaloux de toute supériorité et de tout éclat, il finira par imposer sa façon de voir, et il apercevra le triomphe de ses idées, quand il disparaîtra, à quarante ans, après avoir jeté les fondements solides de nouvelles théories qui, après sa mort, révolutionneront la chimie.

De quels exemples, de quelle abnégation n'est pas remplie cette vie si courte, consacrée entièrement à la science. Non seulement les déboires, les attaques perfides l'empoisonnèrent, mais elle fut une lutte continuelle contre les difficultés matérielles. Quand on voit au milieu de quel dénuement, avec quelles misérables ressources, Gerhardt exécute ses immortels travaux, on ne sait trop si l'on doit plutôt admirer le courage et la vaillance du savant que ne rebute aucune difficulté, que plaindre le pays qui laissait de tels hommes se débattre au milieu d'inextricables difficultés matérielles.

Qu'on en juge !

A vingt-cinq ans, en 1841, Gerhardt est chargé de cours à la Faculté des sciences de Montpellier ; il arrive rempli de joie et trouve la Faculté installée dans un immeuble lézardé où des locaux sombres et sordides sont devenus laboratoires de chimie. Premier refroidissement, qu'accentue la suite, comme le témoigne cette lettre de Gerhardt à Cabours... « Vous ne sauriez vous faire une idée du désordre affreux où j'ai trouvé tout ici.... Nous avons 150 francs par an pour tous les frais de cours et 500 francs pour la collection.... On peut, comme vous le voyez, à peine acheter le charbon nécessaire. Je suis démoralisé.... Le préparateur de chimie prépare également le cours de physique et celui de botanique.... De plus, il n'y a pas de garçon de laboratoire ; l'homme de peine qui vient quelquefois nettoyer les cours est en même temps concierge de la Faculté et domestique des professeurs. Nous sommes obligés de lui donner tous les mois quelque chose sur notre traitement pour qu'il ne déserte pas. »

Les autres Facultés de province n'étaient guère mieux partagées, comme l'écrivait à Gerhardt, Malagutti, professeur à Rennes.

Toute sa vie, Gerhardt souffrit de ce manque de ressources de travail. Il est navrant de lire à chaque pas dans sa correspondance : « Je suis arrêté dans mes recherches faute de matière.... Je ne travaille plus au laboratoire faute d'argent.... Comment voulez-vous que je m'en tire seul, quand je perds tous les matins une heure à balayer et ranger mon laboratoire? Ah! gredin, chien de métier, maudite province! Quoi! personne avec moi pour m'aider ! Je fais dans ce moment du chlorure de platine.... C'est à se ronger les poings. » Laurent, l'ami et le collaborateur, était logé à la même enseigne. Non seulement les deux novateurs étaient gênés dans leurs recherches par la pénurie d'argent, mais ils eurent à peine de quoi manger quand, las des tracasseries et des mesquineries sans cesse renouvelées, ils abandonnèrent l'Université pour se livrer, libres, à leurs travaux passionnants.

Pendant ce même temps, la Suisse ouvrait son Polytechnicum de Zurich si bien installé, et l'Allemagne possédait déjà ses magnifiques laboratoires qui firent la gloire de l'École de Giessen où Gerhardt lui-même avait étudié sous le maître Liebig. Les professeurs allemands étaient aidés par leur gouvernement jusqu'à posséder la franchise postale pour faciliter la diffusion de leurs travaux.

D'un côté, installation misérable, pénurie d'argent, tracassements répétés ; de l'autre, larges moyens, aides de toutes natures, et nous sommes en 1840!

Ah! on imagine que la prépondérance de l'Allemagne dans la science et l'industrie chimique vient de l'heureuse issue pour elle de la guerre franco-allemande ! Erreur, depuis de longues années, l'Allemagne accumulait lentement un bagage énorme de travaux, elle façonnait nombre de travailleurs, et quand, par les armes, elle eut réalisé, à nos dépens, son unité, elle commença à récolter ce qu'elle avait semé.

Revenons à Gerhardt et à Laurent : le génie renverse tous les obstacles, et la puissance de la vérité est telle qu'elle a raison des résistances les plus obstinées. Si Gerhardt et Laurent avaient formulé des théories sans les étayer d'expériences décisives, certes, leur rôle eût été sans doute encore plus ingrat. Mais leurs brillantes découvertes forcèrent l'admiration de tous, même du puissant Dumas, pour qui toucher aux théories consacrées était un sacrilège.

On le fit bien voir aux deux courageux pionniers, en leur refusant toute place et tout moyen de travail. Mais la notoriété vint cependant quand même aux deux amis, grâce à leurs travaux retentissants et à l'appui des savants étrangers qui adoptèrent leurs théories, à l'encontre de leurs collègues français qui les combattirent avec acharnement; on finit par nommer Laurent essayeur à la Monnaie, et Gerhardt, professeur à Strasbourg. L'Institut l'élut le 21 avril 1856. C'était trop tard. Gerhardt, surmené par toutes ses luttes, s'éteignait brusquement quelques mois plus tard à quarante ans (19 août 1856). Laurent était mort d'épuisement et de privations à quarante-six ans (1853).

L'histoire impartiale sera sévère pour les puissants d'alors dont dépendait le sort des professeurs et qui firent tout le possible pour étouffer l'éclosion de ces génies, pures gloires dont la France s'honore aujourd'hui.

Chose singulière et navrante! Alors que les théories nouvelles de Gerhardt et de Laurent étaient adoptées d'emblée par l'étranger et que des maîtres comme Frankland, Williamson, Graham, en Angleterre ; Hofmann, Kékhulé, H. Kopp, en Allemagne; Chiezza, Cannizâro, en Italie ; Zinin et Chichkoff, en Russie, les répandaient dans leur enseignement, on y demeurait réfractaire dans le pays qui les avait vues naître. Seul, un petit groupe de savants : Chancel, Cahours, Wurtz, et plus tard leurs élèves : Friedel, Grimaux, Gautier, s'instituaient les défenseurs contre la vieille école des formules dualistiques de Berzelius, combattue par Gerhardt dès 1842, et soutenue encore après sa mort par Deville, Frémy et surtout Berthelot, dont l'influence sous ce rapport fut néfaste aux progrès de la chimie organique en France.

Il fallut près de cinquante ans pour que la théorie nouvelle dite « atomique » s'établît définitivement dans l'enseignement. Pendant ce temps, la chimie en Allemagne faisait de nouveaux progrès, devenus visibles aujourd'hui pour le gros public, mais que les esprits avisés prévoyaient depuis longtemps.

C'est la conclusion à laquelle arrive Édouard Grimaux à la fin de la belle étude dans laquelle il a développé et exposé, avec la clarté et la maîtrise de son remarquable talent d'écrivain, l'œuvre de Charles Gerhardt, dont le fils a retracé l'existence en des pages pleines de vie. Hommage filial d'une part, hommage d'un fervent disciple d'autre part. — Grimaux déclare dans son introduction avoir été

Digitized by Google

entraîné vers la chimie par l'étude du célèbre *Traité de chimie organique* de Gerhardt. — Cette collaboration a produit un mouvement précieux à l'existence de la chimie au XIXe siècle, histoire émouvante d'une belle vie consacrée uniquement à l'amour de la science et de la vérité! LÉON LEFÈVRE.

***

SUR LES COMBINAISONS DES MATIÈRES COLORANTES ACIDES AVEC LES MATIÈRES COLORANTES BASIQUES, par M. A. SEYEWETZ. Thèse de doctorat présentée à la Faculté des sciences de Lyon, 1900.

On connaissait cette propriété de certains colorants acides — comme les dérivés nitrés — de précipiter de leurs solutions aqueuses les colorants basiques en formant des combinaisons peu solubles (1). M. Seyewetz a étudié cette réaction en déterminant la composition chimique de ces combinaisons, et la nature des groupements acides ou basiques susceptibles de se salifier respectivement dans les couleurs mises en présence.

Pour qu'il y ait précipitation entre un colorant basique et un colorant acide, il suffit que l'un des deux ait un caractère nettement marqué. Ainsi, une matière colorante à caractère basique fort comme l'auramine, la fuchsine, précipitera la plupart des colorants acides, même si le caractère acide est très faible. De même, des colorants fortement acides comme les nitrophénols, les dérivés sulfoniques, précipiteront la plupart des matières colorantes basiques, même si cette basicité est très atténuée.

Dans un premier chapitre, M. Seyewetz a déterminé, par des titrages et l'analyse des produits formés, en quelles proportions moléculaires se combinent les colorants mis en présence. Il en tire des conclusions contre les formules quinoïdes que l'on tend à donner aux colorants du triphénylméthane.

Beaucoup de colorants possèdent plusieurs groupements acides ou basiques; pour savoir leur influence réciproque, M. Seyewetz, dans un chapitre II, en a fait la thermochimie. Ses résultats confirment, par des chiffres, ce que l'on savait déjà expérimentalement, à savoir, que les groupes CO^2H et SO^6H ont des valeurs comparables et très supérieures à celles de OH; les phénols benzoïques ont un caractère acide plus marqué que les naphtols, etc., etc.

Le chapitre III est consacré aux applications de la précipitation des colorants basiques par les colorants acides à l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes. Vu son utilisation pratique possible, nous le reproduisons dans ce numéro, p. 44.

Telles sont les grandes lignes de l'intéressante thèse de M. Seyewetz; elle apporte une contribution importante à l'étude des propriétés des matières colorantes, et elle suggérera certainement des applications.

Un point me paraît laissé dans l'ombre : c'est celui de la stabilité des combinaisons entre matières colorantes acides et basiques. D'après des expériences personnelles remontant à quelques années, je crois cette stabilité faible. Une simple ébullition avec l'eau scinde la combinaison entre ses composants. En effet, j'avais obtenu avec la rhodamine (couleur basique) et la naphtine S (couleur acide) un précipité brun très peu soluble dans l'eau. En teignant le coton mordancé dans un bain bouillant, tenant en suspension ledit précipité, on obtient sur coton mordancé au tannin un ponceau rouge-feu superbe, aussi beau et de la même teinte que le rouge d'alizarine. On sait que la rhodamine sur coton ou laine donne un rouge très violacé. Mais en épuisant l'action du colorant, les teintures deviennent de plus en plus violacées. L'insolubilité de la couleur et sa décomposition par ébullition prolongée me firent abandonner ces recherches — suite de celles de H. Kœchlin sur le même objet; — elles me sont revenues à la mémoire en lisant l'excellent travail de M. Seyewetz. L. L.

(1) Horace Kœchlin a publié en 1897 dans la *R. G. M. C.* une étude sur les combinaisons des nitrosonaphtols avec les couleurs basiques. Voy. pages 47 et 79, échantillons nos 7 à 12 et 15 et 16.

ÉCHOS ET NOUVELLES

Suite de nos informations sur la situation de l'industrie des matières colorantes en France.

La *Société française de couleurs d'aniline de Pantin, précédemment E. Ruch et Cie*, est en liquidation.

Son usine de Pantin est mise en location par devant notaire le 15 février prochain sur la mise à prix de 18 000 francs de loyer annuel. Une maison allemande et une suisse seraient sur les rangs.

***

La *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis* (établissements Poirrier et Dalsace), dans une assemblée générale extraordinaire du 12 janvier dernier, a réduit son capital de 9 millions à 7 millions par l'annulation de 500 actions et la réduction à 400 francs des actions de 500 francs.

Cette diminution du capital aurait pour but :

1° De mettre la Société dans les meilleures conditions possibles pour soutenir contre la concurrence étrangère une lutte de plus en plus ardente;

2° De distribuer sur les bénéfices obtenus une plus grande part que jusqu'à ce jour, une proportion importante de ces bénéfices ayant dû être réservée aux amortissements annuels.

Enfin le siège social et les bureaux de la direction commerciale, actuellement à Paris, pourraient être transférés à Saint-Denis, s'il en était besoin.

***

Nous indiquerons peut-être un jour les causes inconnues du grand public, et indépendantes le plus souvent des conditions économiques, qui ont amené cette décadence de l'industrie des matières colorantes en France, où *elle est née*.

***

Nous apprenons avec plaisir le commencement des travaux pour la reconstruction de l'École municipale de chimie et de physique de Paris. C'est là un succès dû à l'action du directeur M. Lauth. Nous formons le vœu pour que le nouveau Conseil municipal continue l'œuvre de l'ancien et ne marchande pas au zélé directeur de son école, le concours et les crédits nécessaires au bon fonctionnement de cette intéressante et si utile fondation.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

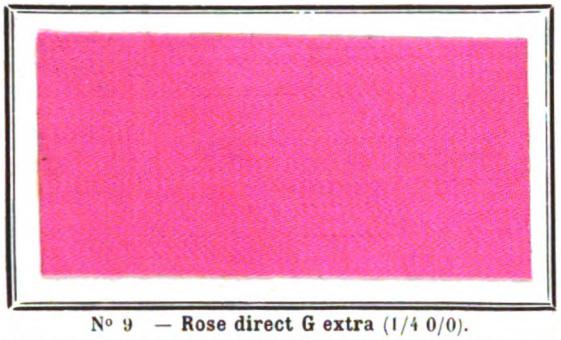
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

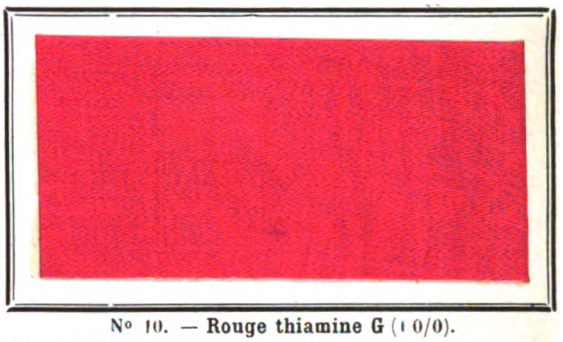
N° 50. Tome V. 1er Février 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° II.

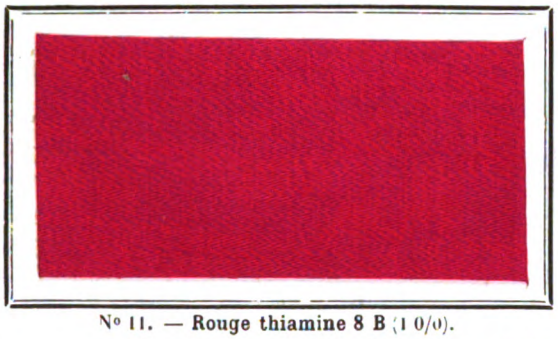
Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz.



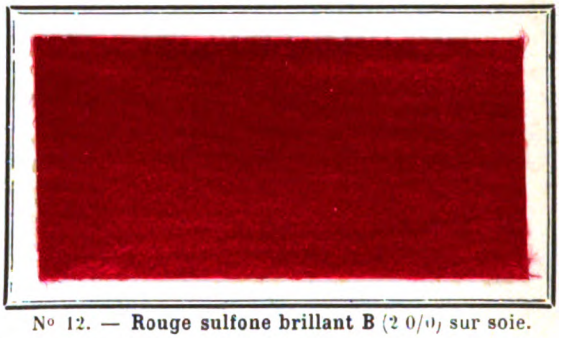
N° 9 — **Rose direct G extra** (1/4 0/0).



N° 10. — **Rouge thiamine G** (1 0/0).

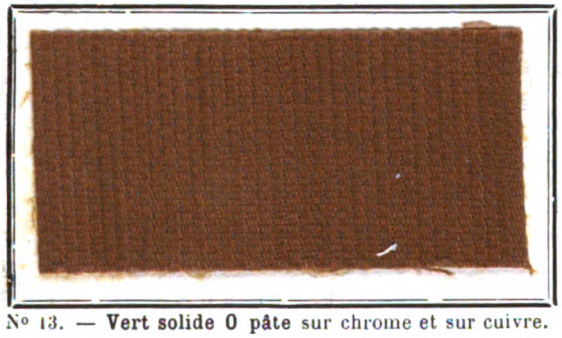


N° 11. — **Rouge thiamine 8 B** (1 0/0).

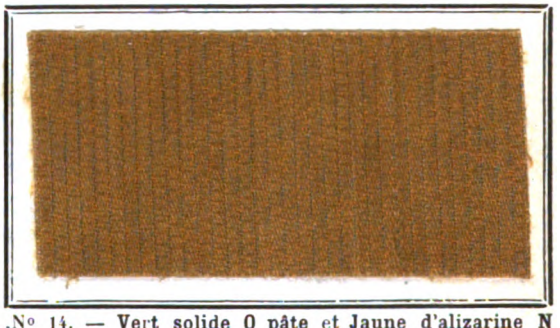


N° 12. — **Rouge sulfone brillant B** (2 0/0) sur soie.

Farbwerke v. Meister Lucius und Bruning.

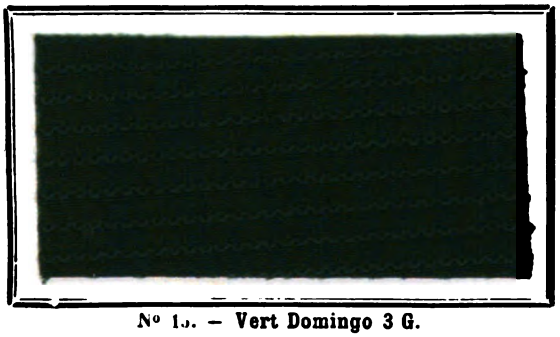


N° 13. — **Vert solide O pâte** sur chrome et sur cuivre.

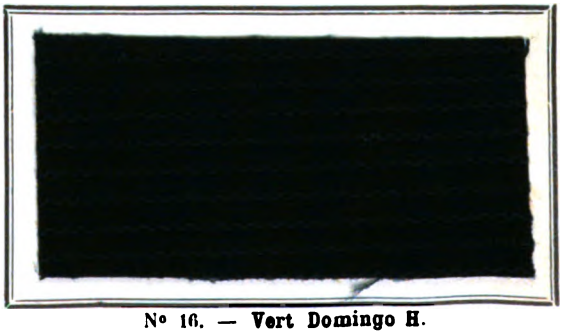


N° 14. — **Vert solide O pâte** et **Jaune d'alizarine N** sur chrome et sur cuivre.

Farbwerke Mühlheim v. A. Leonhardt.



N° 15. — **Vert Domingo 3 G.**



N° 16. — **Vert Domingo H.**

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 51. — Tome V — 1er mars 1901

L'INDIGO SYNTHÉTIQUE ET L'INDIGO NATUREL

A plusieurs reprises nous avons donné nettement notre opinion sur le résultat de la lutte de l'indigo naturel contre l'indigo synthétique : à savoir qu'elle se terminerait par la disparition du produit naturel après une résistance plus ou moins longue. Aujourd'hui, nous publions deux documents intéressants sur cette question : l'un est de M. Brunck, l'éminent directeur général de la grande manufacture allemande : Badische Anilin und Sodafabrik; l'autre est l'évaluation du prix de revient actuel de l'indigo naturel.

Enfin, nous parlerons d'une question intéressante récemment soulevée en France au sujet de l'application du droit de douane à l'indigo artificiel.

1° HISTORIQUE DU DÉVELOPPEMENT DE LA FABRICATION DE L'INDIGO SYNTHÉTIQUE

Par M. H. BRUNCK,

Directeur général de la *Badische Anilin und Sodafabrik* (1).

Chargé par la *Société chimique allemande* de vous entretenir de la fabrication de l'indigo synthétique, ce n'est pas sans une certaine crainte d'abuser autant de votre patience que de votre attention que je viens remplir cette mission, surtout après le brillant et intéressant discours prononcé ici par le professeur von Baeyer.

Ce savant vous a mis au courant de tous les efforts d'imagination qu'il a fallu faire pour arriver à établir la constitution de l' « indigo » que l'on peut qualifier du plus beau des colorants naturels et qui, entre tous, présente la plus grande valeur industrielle; il vous a dit aussi combien d'intelligences ont dû s'employer à trouver des méthodes permettant de préparer l'indigo synthétique au moyen des dérivés du goudron de houille.

Permettez-moi de vous donner à mon tour un aperçu des services rendus par l'*industrie* qui, dans cette branche, a su utiliser pratiquement les résultats de l'élaboration scientifique.

L'industrie des colorants du goudron de houille doit en effet son existence aux résultats de la recherche scientifique et son développement ultérieur est lié d'une manière tout à fait intime aux progrès de la science.

La chimie des matières colorantes a toujours occupé une des premières places dans les laboratoires de nos Universités, et l'industrie qui avait accueilli avec enthousiasme les premiers dons que la science lui avait offerts, suivait dès lors, avec un intérêt très vif, les travaux de nos grands savants, certaine que dans l'avenir elle participerait à leur riche moisson scientifique.

C'est avec une reconnaissante et respectueuse admiration que nous nous souvenons des maîtres inoubliables tels que Kékulé et A. W. von Hofmann, dont les recherches géniales ont posé les bases de notre industrie. — Si nous passons en revue la série des résultats industriels obtenus jusqu'à ce jour, nous songeons aussi avec gratitude aux découvertes fécondes de Graebe et Liebermann, aux beaux travaux de Emile et Otto Fischer, de O. N. Witt, et à bien d'autres recherches sorties des laboratoires de nos Universités, recherches qui non seulement ont donné l'impulsion aux nouveaux progrès de notre industrie, mais qui en outre lui ont servi de base. L'influence considérable des travaux de A. von Baeyer s'impose à nous tout d'abord, car l'industrie des matières colorantes du goudron de houille lui est redevable d'un grand nombre de découvertes importantes, et le tableau qu'il nous a retracé aujourd'hui est celui d'une magistrale recherche scientifique qui devait avoir pour l'industrie les plus beaux résultats.

Mais peu à peu, la jeune industrie ne se contentait plus de recevoir les dons qui lui étaient offerts par les corps scientifiques; — des savants connus se mettaient à son service exclusif; des jeunes se vouaient à elle en grand nombre, croissaient avec elle dans une activité zélée et sachant à quel but ils couraient; des hommes comme Caro, Glaser, Martius et plus tard Laubenheimer, Duisberg, Bernthsen et bien d'autres apportaient l'esprit de la recherche scientifique dans la pratique de l'industrie.

A la tête de collaborateurs et d'élèves, ils créaient

(1) Discours prononcé à l'inauguration de la *Hofmann Haus*, à Berlin, le 20 octobre 1900 (*Ber. Deut. Gesell. Chem.*), d'après la *Rev. gén. de chimie.*

Digitized by Google

des laboratoires servant à l'industrie qui, alors, ne fut plus comme jadis la seule à recevoir; elle commença aussi à *donner* et à contribuer à l'enrichissement autant qu'au progrès de la recherche scientifique.

Les travaux exécutés actuellement dans les fabriques de matières colorantes ont pour but d'arriver à des résultats pratiques industriellement.

Les auteurs de ces travaux cherchent à saisir l'explication et la marche d'une réaction, à étudier les produits intermédiaires qui peuvent naître. Ils essayent aussi, par la découverte de réactions nouvelles, d'ouvrir de nouveaux champs d'étude, se rangeant de ce fait à côté des travaux de science pure. Mais ils se doivent de dépasser ces derniers, ils ne peuvent se contenter de la simple constatation d'un fait, d'un rapport ou d'une loi, de la découverte d'un nouveau corps et de l'étude de ce dernier, car pour l'industrie les méthodes ne suffisent pas; elle a besoin de procédés, encore faut-il qu'ils soient pratiques industriellement; le chimiste industriel doit en outre compter avec ce facteur — qui est un point essentiel que la science laisse totalement de côté — le prix de revient du produit final.

La *mise sur pied* d'un procédé dans le but de le rendre utilisable industriellement, — opération dans laquelle on doit tenir compte en toute première ligne des rapports quantitatifs, — non seulement élargit, mais rend incomparablement plus difficile la tâche de ceux qui étudient l'industrie dans les laboratoires d'usines comparativement aux travaux exécutés dans les laboratoires des Universités. Lorsque les résultats obtenus après de semblables travaux ne répondent pas aux conditions exigées par l'industrie, on doit les abandonner sans tenir aucun compte de leur valeur scientifique et leur sort est alors celui de tant d'autres travaux qui vont s'entasser dans les archives des fabriques où ils reposent en paix, attendant, souvent en vain, le jour de la résurrection.

Les perfectionnements et les découvertes industrielles qui ont une importance *pratique* et pour lesquels on espère obtenir des brevets valables sont seuls publiés.

La littérature des brevets est donc actuellement la seule source de ces recherches chimiques qui ont donné des résultats pratiques; elle forme aujourd'hui une littérature considérable et contient une foule de matériaux précieux pour la science. — Malheureusement les brevets doivent se limiter à la simple description du résultat d'un travail, à celle du procédé définitif et, à l'encontre des publications scientifiques, ils n'indiquent pas toujours la somme de travail qu'il a fallu dépenser, ni quelle grande expérience l'on a dû recueillir sur le long chemin conduisant au but, ni combien de voies il a fallu prendre puis abandonner, ni quels détours il a fallu faire pour atteindre un but qui paraissait si rapproché. — Tout cela reste en général ignoré. C'est précisément d'un exemple analogue, de celui du développement de la fabrication de l'indigo, que j'ai à vous entretenir ce soir.

C'est en 1868 que l'on fit la première synthèse complète d'un autre colorant naturel. Graebe et Liebermann avaient montré le chemin conduisant de l'anthracène à l'alizarine, et l'industrie s'empressa de les suivre dans cette voie. Le résultat de cette entreprise eut un succès considérable. L'industrie des colorants du goudron de houille avait remporté une victoire qui lui donna l'assurance et la conviction nécessaires pour viser un but plus élevé encore, celui de la synthèse du plus ancien et du plus important de tous les colorants naturels: l'indigo.

L'observation d'une formation d'indigo au moyen de l'*o*.-nitroacétophénone par Emmerling et Engler, et dont nous a parlé M. v. Baeyer, ne présentait pas d'intérêt pour l'industrie. Mais Ad. v. Baeyer, ayant fait une synthèse de l'indigo au moyen de l'isatine, puis la synthèse de l'isatine elle-même, et enfin en 1880 sa belle synthèse au moyen de l'acide orthonitrophénylpropiolique, la question de l'indigo prit, pour l'industrie, une forme concrète.

L'acide orthonitrophénylpropiolique est un dérivé de l'acide cinnamique; celui-ci pouvait être préparé au moyen de l'aldéhyde benzoïque, en se servant de la réaction de Perkin, et cet aldéhyde, qui pouvait être préparé facilement au moyen du toluène, était un produit utilisé en grande quantité par l'industrie des matières colorantes, depuis la découverte du vert malachite.

La Badische Anilin und Sodafabrik et les Farbwerke vorm. Meister Lucius und Bruning acquirent les brevets Baeyer et commencèrent en commun avec l'auteur l'étude industrielle de ce procédé, étude qui devait les occuper pendant une période de presque vingt années.

C'est avec enthousiasme que ce travail fut entrepris: les différentes phases des synthèses partielles furent étudiées systématiquement, et la série des brevets pris depuis cette époque ne donne qu'une faible idée du soin et de la manière avec lesquels la question fut étudiée sous toutes ses faces.

J'ai sous les yeux un tableau des brevets pris jusqu'à ce jour, et il ressort qu'en Allemagne seulement, 152 découvertes ont été brevetées. Tout d'abord on trouva à remplacer la préparation de l'acide cinnamique de Perkin, par la condensation du chlorure de benzylidène ($C^6H^5CHCl^2$) avec l'acétate de soude. Et par suite l'acide cinnamique, produit de laboratoire très coûteux, devint un produit industriel et bon marché. Il en fut de même de l'acide *o*.-nitrocinnamique qui, au début, était tout aussi coûteux.

Dans la nitration de l'acide cinnamique par les procédés habituels, c'est seulement la plus petite partie de l'acide cinnamique qui se transforme en dérivé ortho, tandis que la plus grande partie se transforme en dérivé para, qui ne peut être utilisé dans la préparation de l'indigo.

Ce mauvais résultat dut être évité, et on arriva, par la substitution de l'éther de l'acide cinnamique à l'acide cinnamique libre, à conduire la nitration de façon à obtenir 70 % de la combinaison ortho.

La bromuration ultérieure de l'acide ortho-nitrocinnamique et la transformation du dibromure en acide *o*.-nitrophénylpropiolique présentèrent en grand certaines difficultés; néanmoins, le travail fut mené avec entrain et énergie, si bien qu'au printemps 1881, la préparation de l'acide *o*.-nitrophénylpropiolique put être mise en marche sans interruption.

Malgré tout, le procédé n'était pas applicable à la fabrication de l'indigo en nature, car le prix de revient dépassait celui du produit naturel, quoique les rendements fussent bons et les réactions nettes.

Aussi chercha-t-on à utiliser l'acide propiolique d'une autre façon.

L'*impression en indigo* était à cette époque un procédé secret connu seulement de quelques maisons, et pour lequel il fallait une grande expérience. Ceci

Digitized by Google

mena à l'idée de transformer l'acide propiolique en indigo *sur la fibre*, et on y arriva en effet, aussitôt que Caro eut trouvé dans le xanthogénate de soude un réducteur approprié au but poursuivi.

C'est ainsi que l'acide propiolique se fraya un chemin dans l'impression sur étoffes, particulièrement là où il fallait obtenir des effets de finesse qui, jusqu'alors, avec le procédé ordinaire d'impression en indigo, présentaient certaines difficultés. Néanmoins, c'était un résultat plutôt théorique que pratique, et l'acide propiolique n'arrivait pas à s'implanter d'une façon générale.

Quoique le résultat de ce pénible travail ne correspondit nullement aux prévisions du commencement, on ne perdit pas courage, et surtout on conserva la certitude de la stabilité de la base que l'on avait établie, grâce à ces résultats et à ces expériences, base sur laquelle on pouvait continuer à construire.

L'année 1882 donna le jour à la synthèse de l'indigo, au moyen de l'acétone et de l'*o.*-nitrobenzaldéhyde, par v. Baeyer et Drewsen.

Ce procédé, acquis par les Farbwerke et la Badische, fut soumis à l'étude industrielle. Dans ce cas, la formation de l'indigo est plus nette que quand l'on emploie l'acide cinnamique, mais la fabrication de l'orthonitrobenzaldéhyde présenta tout d'abord des difficultés insurmontables.

Après que l'on eut constaté que dans la nitration directe du benzaldéhyde, et malgré la diversité des conditions de l'expérience, il ne se formait, à côté du métanitro dérivé inutilisable pour la préparation de l'indigo, qu'une quantité insuffisante de dérivé ortho, on fit des essais en prenant comme point de départ le chlorure de benzyle-*o.*-nitré, corps qui se forme dans la nitration du chlorure de benzyle, à côté du dérivé para, mais de nouveau en quantité très petite. Néanmoins, tous les essais tentés pour obtenir de meilleurs résultats échouèrent.

Il restait encore une possibilité : transformer directement le toluène, soit en le chlorant d'abord et en l'oxydant ensuite, soit en l'oxydant de prime abord et le transformant ensuite, dans les deux cas, en *o.*-nitro-benzaldéhyde. Des essais furent continués pendant des années, mais les difficultés que l'on rencontrait à chlorer complètement l'orthonitrotoluène et à oxyder le produit obtenu ne purent pas être surmontées dès le début.

C'est alors, en 1886, et lorsqu'on trouva dans les laboratoires de la B. A. S. F. le procédé — breveté récemment par la Société chimique des Usines du Rhône — permettant de transformer directement les dérivés méthylés du benzène dans leurs aldéhydes respectifs sans passer par les dérivés chlorés, que l'on se reprit de nouveau à espérer et que l'on essaya, par ce procédé, d'arriver directement à l'*o.*-nitrobenzaldéhyde en oxydant l'*o.*-nitrotoluène. — Mais cette réaction donna des résultats peu satisfaisants et sans application pratique. — L'espoir que l'on avait de fonder une fabrication industrielle de l'indigo au moyen de l'*o.*-nitrobenzaldéhyde devint de plus en plus faible. — Le prix de revient de l'indigo artificiel n'était pas seulement dépendant du prix du toluène, que l'industrie ne prépare qu'en quantités restreintes, mais encore de l'emploi du résidu formé par le dérivé para. — Néanmoins, la synthèse de l'indigo au moyen de l'orthonitrobenzaldéhyde et de l'acétone trouva, d'une façon analogue à celle au moyen de l'acide propiolique, une application en impression, car en 1893 la maison Kalle et Cie réussit à isoler le produit intermédiaire de la condensation entre l'aldéhyde et l'acétone, c'est-à-dire l'acétone de l'acide *o.*-nitrophényllactique, sous forme de sa combinaison bisulfitique facilement soluble. Le produit que la maison Kalle et Cie a lancé dans le commerce sous le nom de *sel d'indigo* trouve un emploi dans l'impression de l'indigo et surpasse l'acide propiolique par son emploi très pratique.

On semblait donc être arrivé à épuiser le sujet et plusieurs années se passèrent sans faire connaître aucune observation, aucun fait nouveau. C'est seulement en 1896, lorsque la solution du problème de la fabrication industrielle de l'indigo par le procédé que nous devions employer fut sur le point d'être résolue, que la publication de tout un ensemble de brevets montra que dans ce domaine, qui semblait abandonné, on avait travaillé sans trêve. Les Farbwerke Hoechst étaient arrivées à une méthode industrielle pour la préparation de l'orthonitrobenzaldéhyde au moyen de l'orthonitrotoluène en traitant le mélange résultant de la chloruration de l'orthonitrotoluène par de l'aniline ou de l'acide aniline sulfonique, opération par laquelle le chlorure de benzyle-*o.*-nitré se transforme en *o.*-nitrobenzylaniline ou respectivement en son acide sulfonique, que l'on peut facilement isoler. — Le produit obtenu est transformé par oxydation en dérivé benzylidénique qui, sous l'action des acides, se dédouble en *o.*-nitrobenzaldéhyde et en aniline ou en acide sulfanilique.

La méthode de préparation de l'*o.*-nitrobenzaldéhyde par oxydation directe de l'*o.*-nitrotoluène a été reprise depuis par la Société chimique des usines du Rhône, et par nous à la Badische Anilin und Sodafabrik; elle donne maintenant de meilleurs résultats (1).

Néanmoins, si l'on possède actuellement la possibilité de préparer l'*o.*-nitrobenzaldéhyde, il faut remarquer que les conditions actuelles de fabrication de l'indigo au moyen de ce produit sont particulièrement favorables, car la demande de paranitrotoluène ayant considérablement augmenté au cours des dernières années, il existe à l'heure actuelle une surproduction de son produit accessoire de fabrication, l'*o.*-nitrotoluène. Néanmoins, la quantité d'indigo que l'on pourrait en faire se maintiendrait dans d'étroites limites et ne pourrait satisfaire qu'à une partie de la consommation. Et même si cette fabrication était à même de trouver à utiliser le paranitrotoluène qui est son produit accessoire, son développement futur sera limité et sa base peu solide aussi longtemps que sa matière première, le *toluène*, ne sera préparée qu'en quantité limitée.

Permettez-moi d'appuyer ce que je viens d'avancer en attirant votre attention sur quelques chiffres. — La consommation d'hydrocarbures — employés surtout par l'industrie des colorants du goudron de houille et de ses produits intermédiaires — comme le benzène et le toluène, est estimée actuellement à 25-30 000 tonnes par an. Le rapport moyen entre ces deux hydrocarbures est tel que sur 4 parties de benzène il y a environ une partie de toluène. — On a donc par an 5 à 6000 tonnes de toluène qui arrivent à peine à satisfaire la demande actuelle. — La valeur du toluène sur le marché des produits chimiques est, à l'opposé des années antérieures, plus élevée que celle du benzène, et avec une consommation plus grande, elle ne pourra faire qu'aug-

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 234, la comparaison entre les brevets de ces deux maisons. (N. D. L. R.)

Digitized by Google

menter aussi longtemps que la quantité de toluène, limitée par la consommation du benzène, comme je l'ai expliqué plus haut, ne deviendra pas plus importante.

Comme le toluène existant aujourd'hui sur le marché n'est pas disponible pour la fabrication de l'indigo, cette dernière serait donc forcée avant tout de se procurer du nouveau toluène et de créer un débouché pour la quantité quatre fois plus forte de benzène.

D'après une donnée publiée récemment sur le rendement en indigo au moyen du toluène, en se servant des méthodes les plus nouvelles, il faut pour 1 k. d'indigo, 4 k. de toluène. Donc, avec toute la quantité de toluène produite actuellement on arriverait à faire un quart de l'indigo consommé par le monde entier, quantité qui est estimée à environ 5 000 000 de k. d'indigo à 100 %, ou bien il serait nécessaire de produire quatre fois plus d'hydrocarbures dérivés du goudron pour arriver à remplacer totalement l'indigo naturel (1).

Cet état de choses nous donnait peu d'espoir, depuis longtemps déjà, de voir ces synthèses de l'indigo employées à sa fabrication en grand, et permettant de remplacer complètement l'indigo naturel. Aussi toute notre attention était-elle dirigée dans le sens d'une synthèse de l'indigo partant d'une matière première facile à se procurer, et, avant tout, existant en quantités suffisantes.

En 1890, le monde chimique fut étonné d'apprendre que Heumann venait de trouver qu'en fondant le phénylglycocolle avec la potasse caustique on pouvait arriver à l'indigo.

A dater de cette époque, la fabrication industrielle de l'indigo était arrivée dans une nouvelle phase et les études qu'entreprit l'industrie entrèrent dans une voie pleine d'espérance, parce que la nouvelle synthèse répondait aux desiderata d'une fabrication en grand, c'est-à-dire que les matières premières étaient à un prix très bas et faciles à se procurer, car elles se composaient exclusivement d'aniline, d'acide acétique, de chlore et d'alcalis.

De même que les autres, cette dernière découverte devint la propriété de la Badische Anilin und Sodafabrik et des Farbwerke, qui commencèrent aussitôt l'étude de ce procédé, tout d'abord en commun avec l'inventeur; mais sa mort prématurée en 1894 l'empêcha de voir l'achèvement complet de l'édifice fondé sur ses travaux.

Néanmoins, si la synthèse de Heumann remplissait la première condition nécessaire pour une exploitation industrielle, elle ne satisfaisait pas, sous le rapport du rendement en colorant. — Des essais sans nombre permirent d'améliorer ce rendement, sans toutefois permettre la fabrication industrielle.

Les essais faits en vue d'améliorer le rendement en remplaçant la fusion alcaline par un autre moyen de condensation nous conduisirent, et plus tard aussi les Farbenfabriken, à observer que l'action de l'acide sulfurique fumant sur le phénylglycocolle donne un acide sulfindigotique, mais que ce dernier ne possède pas les précieuses qualités tinctoriales du carmin d'indigo obtenu par sulfonation de l'indigo. — Ce procédé, de même que les autres, restait donc sans importance industrielle.

Il semblait ainsi que les espérances fondées sur les synthèses de l'indigo au moyen du phénylglycocolle étaient trompeuses.

Les autres glycines se comportaient d'une façon analogue à la phénylglycine. La tolylglycine, la xylylglycine et les glycines des naphtylamines ne donnaient pour ainsi dire pas de colorant, ou en si petite quantité qu'il ne pouvait en être question au point de vue de l'application.

En outre, quand on comparait ces dérivés de l'indigo à l'indigo naturel, on constatait qu'ils étaient bien inférieurs au point de vue de la beauté des nuances et ne pouvaient satisfaire le teinturier.

Heumann avait trouvé aussi que le glycocolle de acide anthranilique, l'acide phénylglycine-*o*.-carbonique, traité de la même façon que la glycine ordinaire, donnait aussi de l'indigo. Dans ce cas, l'opération a lieu d'une façon beaucoup plus nette et nous vîmes bientôt que le procédé était susceptible d'être perfectionné et méritait d'être étudié à fond. — Mais l'exécution industrielle de ce procédé, pour lequel la matière première, l'acide anthranilique, était plus difficile à obtenir que le phénylglycocolle, rencontra des difficultés extraordinaires qui, pendant quelque temps, parurent insurmontables et ne purent être vaincues que par des hommes possédant des connaissances chimiques approfondies, en même temps qu'une grande expérience technique ; par des hommes habitués à poursuivre un même but avec ténacité et perspicacité, et aptes à résoudre des problèmes industriels aussi bien dans le domaine de la chimie organique que dans celui de la chimie minérale. — Nous avons eu le privilège de disposer de tels collaborateurs, et après sept années de labeur nous sommes arrivés à résoudre le problème.

J'arrive maintenant à parler du développement du procédé que nous mettons aujourd'hui en œuvre pour la fabrication de l'indigo synthétique.

L'acide phénylglycine-*o*.-carbonique est préparé au moyen de l'acide anthranilique et de l'acide monochloracétique. Pour la préparation de l'acide anthranilique, on fut tout d'abord réduit à partir de l'*o*.-nitrotoluène; on pouvait soit oxyder l'*o*.-nitrotoluène en acide *o*.-nitrobenzoïque, puis le réduire, ou encore réduire l'*o*.-nitrotoluène et oxyder le produit de réduction de l'*o*.-nitrotoluène : l'*o*.-toluidine d'une manière appropriée — par exemple sous forme de sa combinaison acétylée — pour obtenir l'acide anthranilique. — Mais cette voie présentait les mêmes difficultés que la préparation de l'indigo au moyen de l'*o*.-nitrobenzaldéhyde ; — cependant la chose ne devait pas se laisser arrêter par cet obstacle, et un procédé, trouvé en 1890, par Hoogewerf et Van Dorp, donna la préparation de l'acide anthranilique au moyen de l'acide phtalique.

C'est A.-W. von Hofmann, grâce à ses recherches géniales sur l'action du brome en solution alcaline sur les amides, qui suscita les travaux de ces savants ; — ils réussirent à transformer le phtalimide en acide anthranilique au moyen de solutions alcalines de brome.

Dès que l'acide phtalique fut devenu le point de départ de la fabrication de l'indigo, ce fut la naphtaline qui en devint la matière première et avec cela

(1) De nombreux exemples montrent, qu'en industrie, la demande d'un corps fait développer sa production. Il n'est donc pas impossible que la fabrication de l'indigo en partant du toluène – procédé plus économique, paraît-il, que celui de la Badische — fasse découvrir de nouvelles quantités de toluène.

Nous croyons savoir, qu'en 1901, la quantité d'indigo synthétique, préparé avec le toluène, pourra s'élever à 4 ou 500 000 k., c'est-à-dire à peu près le double de la quantité d'indigo 100 % consommée annuellement en France. (N. D. L. R.)

Digitized by Google

on avait une base sûre pour la fabrication de l'indigo en grand. Dès ce moment, j'eus la ferme assurance que le but grandiose que l'on poursuivait, c'est-à-dire le remplacement total de l'indigo naturel par le synthétique, serait atteint par cette voie.

On a, en effet, dans la naphtaline une matière première dont on peut disposer en quantités quelconques pour la fabrication de l'indigo. — Le goudron de houille utilisé annuellement pour la préparation des hydrocarbures, et que l'on peut estimer à un tiers de la totalité du goudron fabriqué, contient, d'après moi, et en me basant sur des informations sûres, 40 à 50 000 tonnes de naphtaline, dont 15 000 tonnes seulement, correspondant à la demande actuelle, sont isolées. — Il reste donc de disponibles 25 000 tonnes de naphtaline pour la fabrication de l'indigo. Ces 25 000 tonnes étaient jusqu'à ce jour — faute d'autre emploi — brûlées pour la fabrication du noir de fumée, ou restaient en solution dans les huiles lourdes, mais elles pourraient en être retirées avec les mêmes frais que les 15 000 tonnes dont je viens de parler.

Cette quantité de naphtaline est plus que suffisante pour assurer la fabrication de la consommation mondiale en indigo.

La solution de ce problème se présentait donc sous d'heureux auspices ; il ne s'agissait plus dès lors que d'employer toute sa force et toute son énergie à exécuter ce travail, en utilisant les nombreux procédés que nous offre la pratique actuelle et en mettant à profit toute l'expérience acquise ces dernières années par des essais faits en grand. Rien ne devait être épargné pour arriver à un résultat, ni comme somme de travail à fournir, ni comme dépenses à faire.

Et en effet, c'était un grand travail ; l'étude systématique des diverses phases du procédé occupa l'activité de nos meilleurs chimistes durant des années.

Nous possédions, pour l'époque, il est vrai, le meilleur de tous les procédés de fabrication de l'acide phtalique, qui consistait dans l'oxydation de la naphtaline avec l'acide chromique, procédé découvert par nous et exploité depuis vingt ans. Néanmoins, le prix de revient de cet acide phtalique était encore très élevé, et il était peu probable que cette fabrication, étudiée depuis de si longues années, fût susceptible de perfectionnements importants; la question se posait donc ainsi : trouver un procédé bon marché d'oxydation de la naphtaline.

C'est alors que notre chimiste, M. E. Sapper, trouva un procédé entièrement nouveau pour la fabrication de l'acide phtalique, procédé consistant à chauffer de la naphtaline avec de l'acide sulfurique très concentré.

Les recherches les plus étendues furent commencées pour rendre ce procédé pratique. Des additions de substances de toutes sortes furent faites jusqu'à ce qu'enfin on eût trouvé dans le mercure un moyen permettant d'avoir un rendement satisfaisant.

Si un hasard — le bris d'une enveloppe contenant du mercure — a contribué à cette découverte, qui a permis d'atteindre plus vite le but poursuivi, on l'aurait atteint même sans ce fait heureux.

Les résultats en petit étaient irréprochables, mais l'installation du procédé en grand présenta de grandes difficultés et exigea beaucoup de temps et de patience. La question des appareils, en particulier, demanda de nombreuses et coûteuses expériences.

Il fallait, avant tout, pour l'oxydation, de très grandes quantités d'acide sulfurique concentré, dont la récupération avantageuse était une des conditions indispensables pour atteindre un résultat.

Il est certain que s'il avait été nécessaire d'exécuter cette régénération de l'acide sulfurique dans des chambres de plomb, le nouveau procédé n'aurait probablement présenté aucun avantage sur celui à l'acide chromique.

C'est alors que nous vint en aide notre *nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique*, étudié par R. Knietsch. — Comme on le sait, depuis quelque temps déjà — par diverses publications et par nos brevets, partant des indications de Cl. Winkler (1875), pour la fabrication de l'acide sulfurique *fumant*, — nous sommes arrivés, à la Badische, à perfectionner suffisamment le procédé par contact pour pouvoir fabriquer l'anhydride sulfurique directement par combinaison des gaz des fours à pyrite — c'est-à-dire de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène de l'air — et à rendre cette fabrication de l'acide sulfurique meilleur marché que celle faite dans des chambres de plomb.

Notre nouveau procédé de fabrication de l'acide phtalique s'accordait donc très bien avec ce procédé de préparation de l'acide sulfurique, car ce dernier permettait de transformer en acide concentré — et cela de la manière la plus économique — l'acide sulfureux prenant naissance pendant l'oxydation de la naphtaline.

Vous comprendrez de suite le rôle considérable que joue l'acide sulfurique dans notre procédé, quand vous saurez que dans notre fabrication d'acide phtalique il se forme annuellement 35-40 000 tonnes d'acide sulfureux que nous devons transformer à nouveau en acide sulfurique (quantité qui nécessite à peu de chose près la même installation que pour traiter une quantité égale de pyrite).

Le cycle du procédé était donc fermé, l'oxygène de l'air pouvait, à bon marché, être fixé sur la naphtaline, et c'est ainsi que notre nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique devenait une des bases de la fabrication de l'indigo. — C'était, Messieurs, une base solide.

Pendant le cours de ces travaux, qui durèrent de 1891 à 1897, on travailla également avec le même zèle au perfectionnement de la fabrication des autres matières premières.

Comme aussi bien la quantité nécessaire d'acide monochloracétique, que l'oxydation du phtalimide, nécessitaient l'emploi de grandes quantités de chlore, il fallut chercher un procédé bon marché pour en fabriquer. — Nous devons déjà chlorer annuellement environ 2 000 000 de k. d'acide acétique, c'est-à-dire la quantité correspondante à celle d'acide extraite par distillation de 100 000 m³ de bois ! Ni le procédé Weldon, ni le procédé Deacon ne pouvaient suffire : le premier parce qu'il produit du chlore à un prix trop élevé, le second parce qu'il donne du chlore trop dilué.

Mais entre temps, les travaux faits en vue de la préparation *électrolytique* du chlore au moyen des chlorures alcalins avaient été suffisamment étudiés, et il existait toute une série de procédés électrolytiques, connus à la vérité par les noms de leurs inventeurs, mais moins par leur valeur intrinsèque ; il s'agissait donc de choisir le meilleur procédé parmi tous ceux connus alors, pour la fabrication de l'indigo. Étant donnés les grands frais que cette acquisition entraînait, il fallut faire un choix des plus judicieux.

Digitized by Google

Je crois que nous pouvons estimer avoir le meilleur de tous les procédés actuels depuis que nous avons acquis celui de la Société Elektron, de Griesheim.

Néanmoins, le chlore obtenu par ce procédé ne satisfaisait pas encore à nos exigences au point de vue de la pureté, mais nous avons eu la bonne fortune de trouver dans notre procédé de liquéfaction du chlore un moyen de préparer ce dernier à l'état le plus pur possible.

La fabrication de l'acide monochloracétique exigea aussi de longs travaux, mais cette préparation, qui fut d'abord très compliquée, se fait actuellement d'une manière relativement simple.

La fabrication du phtalimide, de l'acide anthranilique et de l'acide *phénylglycine-o.-carbonique*, la substance mère de l'indigo, fut aussi plus compliquée qu'on ne pouvait l'espérer au début. — On dut faire des séries d'essais systématiques pour établir les conditions les plus favorables et pour obtenir le meilleur rendement en acide pur.

Une des plus grandes difficultés à vaincre fut l'étude des conditions exactes pour la fusion en grand, opération au cours de laquelle on transforme l'acide phénylglycocolle-*o.*-carbonique, par fusion avec un alcali, en leucobase que l'on oxyde plus tard avec de l'air.

Les essais auxquels se livrèrent R. Knietsch, le directeur actuel de notre fabrique d'indigo, et P. Seidel durent être continués durant des années. — On dut imaginer et construire de nouveaux appareils jusqu'au moment où le procédé fut mûr pour une fabrication continue.

Je rappellerai à cette occasion que la recherche des conditions optima amena la découverte d'un procédé de préparation de l'acide indoxylique libre. Celui-ci a trouvé sous le nom d'*Indophore* dans l'impression un emploi analogue à celui du sel d'indigo et de l'acide propiolique.

L'indigo qui sous l'action de l'air se sépare de la solution aqueuse de la fusion alcaline est cristallisé. Quand on le désire dans un état de finesse particulière, comme par exemple pour la cuve à fermentation, on commence à le transformer en sulfate par l'acide sulfurique, sulfate que l'on décompose par l'eau et qui donne alors un indigo d'une ténuité extrême, qui se dissout extrêmement facilement dans la cuve. — C'est cet indigo que nous avons mis dans le commerce sous le nom d'*indigo S*.

Je viens d'essayer de vous décrire rapidement le développement d'une nouvelle fabrication ; il me reste maintenant à attirer votre attention sur quelques points qui vous indiqueront quel effet cette fabrication peut avoir sur le développement de différentes branches de l'industrie et son importance au point de vue économique.

Les *avantages* que l'indigo *synthétique* présente sur le produit *naturel* ont déjà été énumérés si souvent que je pourrai être bref. — La régularité, la teneur constante du produit livré en indigo pur, l'absence absolue de corps accessoires dans cet indigo, la facilité avec laquelle il se réduit grâce à l'état de division extrême dans lequel il est obtenu, et la facilité d'emploi qui en résulte pour le teinturier, tous ces avantages constituent les principales qualités en face de la richesse irrégulière en colorant et de la difficulté de réduction que présente l'indigo naturel. — Le teinturier qui manque de méthodes d'examen doit acheter l'indigo naturel non pas d'après la valeur intrinsèque, mais d'après les caractères facilement trompeurs de la forme extérieure. Les qualités de l'indigo artificiel mettent l'acheteur à l'abri de la dépendance si lourde du marchand et lui assurent un produit uniforme et d'une qualité irréprochable.

Malgré tous ces avantages, l'introduction de l'indigo synthétique rencontra, au commencement, certaines difficultés. On ne pouvait éviter que certaines personnes intéressées à la question n'essayent de discréditer ses qualités, par exemple en prétendant que les impuretés souillant l'indigo naturel et manquant au produit synthétique étaient indispensables à la qualité de ce produit. D'autre part, on prétendait que l'indigo artificiel que nous avions mis dans le commerce n'était pas autre chose que de l'indigo naturel raffiné !

Une chose qui nuisit particulièrement à la vulgarisation de l'indigo, fut que la notion de l'individualité chimique est difficilement comprise du profane. Le fait que deux corps d'origine différente comme l'indigo naturel et l'indigo synthétique pouvaient être identiques, n'était pas compréhensible ; on prenait l'indigo synthétique pour un succédané de l'indigo naturel et on le mettait sur le même niveau que des colorants d'aniline analogues.

Néanmoins, de telles erreurs ne pouvaient avoir qu'une influence passagère.

L'indigo synthétique donne, en raison de sa grande pureté, des *nuances très pures* elles aussi. Ce fait, ce qui paraîtra extraordinaire, a été parfois invoqué contre l'indigo synthétique. C'est ainsi que certaines commissions militaires de l'armée allemande s'arrêtèrent au fait que les draps teints avec notre indigo synthétique présentent une nuance un peu plus vive que le drap servant de type et teint d'après l'ancienne méthode avec de l'indigo naturel impur.

Grâce au cuvage facile et à l'uniformité du produit, la teinture avec le nouvel indigo est devenue une opération aussi facile et simple que la teinture avec un colorant quelconque, tandis qu'anciennement ce n'était que grâce à une expérience acquise après de longues années qu'il était possible de teindre toujours en même nuance avec l'indigo, que l'on ne pouvait avoir, comme je l'ai dit, qu'à l'état de pureté tout à fait variable. Cet art qui, souvent, passait de génération en génération par héritage, a perdu de son importance depuis l'apparition de l'indigo synthétique ; aussi ce dernier a-t-il été vu d'un mauvais œil par certains teinturiers conscients de leur habileté à se servir de l'ancien procédé.

Aussitôt que, en juillet 1897, nous eûmes réussi à abaisser le prix de revient de l'indigo synthétique suffisamment pour pouvoir entrer en concurrence avec l'indigo naturel au prix le plus bas qu'il eût atteint jusqu'alors, nous nous sommes décidés tout d'abord à faire des installations nous permettant de suffire à la consommation de l'Allemagne, en nous arrangeant toutefois, en cas de résultats favorables, à pouvoir étendre cette fabrication selon les besoins.

Comme nous ignorions à quel prix le planteur pourrait livrer l'indigo dans le combat que nous engagions, et comme, d'un autre côté, il n'était pas impossible que l'on découvrît un autre moyen de préparation de l'indigo, plus simple et à meilleur marché, notre entreprise était exposée à des risques considérables, surtout si l'on songe aux capitaux extraordinaires que cette installation comportait, car, à l'heure actuelle, nous n'avons pas dépensé moins de 22 millions et demi de francs dans ce but.

Néanmoins, nos résultats ont répondu, jusqu'à

Digitized by Google

présent, aux prévisions du début, et nous espérons sortir vainqueurs de cette lutte qui sera longue et difficile.

Anciennement, on estimait la production mondiale de l'indigo à 100-125 millions de francs, et même aujourd'hui, où les prix sont sensiblement plus bas, on peut l'évaluer à 60-75 millions de francs.

Jusqu'alors, nous n'avons pu assurer à l'industrie allemande qu'une certaine partie de cette somme, rendre le marché allemand indépendant de l'étranger et conserver à l'Allemagne les sommes payées jusqu'à ce jour au dehors; pour arriver, par le procédé synthétique, à suffire à la consommation du monde entier en indigo, c'est évidemment une simple question de temps, et alors des sommes importantes passeront de l'étranger en Allemagne.

Notre production actuelle en indigo correspond déjà à celle que l'on obtiendrait dans son pays d'origine par la culture d'une surface de plus de 100 000 hectares. La première impression que la constatation de ce fait vous procure est que la fabrication de l'indigo synthétique va amener sur ce pays une terrible catastrophe. A moins que ce ne soit le contraire, car si l'on se souvient à quel point les Hindous souffrent périodiquement de la famine, on ne peut écarter de prime abord l'espérance que tout cela tournera à l'avantage de ce pays, si les immenses espaces sur lesquels croit un produit exposé aux fluctuations les plus brusques pouvaient être utilisés à la plantation de produits alimentaires ou similaires. Je ne me poserai pas en conseiller impartial dans cette question, mais je me permettrai d'exprimer ma conviction que le gouvernement des Indes ferait œuvre méritoire en favorisant la transformation des cultures, que rien ne saurait relever désormais, et cela d'une façon méthodique et rationnelle, en en prenant lui-même l'initiative et en l'appuyant.

Me voici arrivé à la fin de mon exposé. Vous avez vu que la nouvelle industrie ne nous est pas tombée comme un don inespéré du ciel, que, bien au contraire, l'œuvre a exigé, pour atteindre à la perfection, l'esprit d'initiative et le zèle de nombre d'hommes qui ont travaillé en commun pendant une longue série d'années et à un moment où le succès ne pouvait nullement compter comme assuré.

La préparation nécessaire à la synthèse pratique de l'indigo était le résultat de longues années de recherches scientifiques. — Tous les moyens d'action d'une technique très avancée étaient à notre disposition, et c'est aux connaissances étendues, au zèle et à la notion du devoir qui caractérisent nos chimistes, que nous devons l'accomplissement de cette œuvre, souhaitant qu'elle marque une ère de progrès et de gloire pour notre industrie chimique.

2° LE PRIX DE REVIENT DE L'INDIGO NATUREL

The Chemical Trade Journal and Oil, paint and color Rewiew, du 12 janvier 1901, n° 712, publie un article intitulé *Cost of indigo manufacture*. Selon toute apparence, cet article a été écrit par un homme expert et très compétent en cette matière, de sorte que les renseignements qu'il donne peuvent servir de base pour une comparaison entre les prix de revient de l'indigo naturel et le produit synthétique.

Il ressort cependant de la teneur de la communication faite au *Chemical Trade Journal*, que son inspirateur, loin d'être impartial, est plutôt porté à parler en faveur de l'indigo naturel. En admettant les prix de revient énoncés dans cet article comme étant les plus bas réalisables, on est donc sûr d'être plutôt au-dessous de la limite extrême que les producteurs pourront jamais atteindre.

En ce moment, le prix de revient de l'indigo naturel le plus bas qu'un *seul* producteur important, particulièrement privilégié et travaillant dans les conditions les plus avantageuses, espère pouvoir réaliser à la prochaine récolte, est de 100 roupies environ par maund, ou d'environ 9 fr. 54 par k. d'indigo 100 %, en supposant que son produit soit de la meilleure qualité connue sur le marché.

Les producteurs veulent cependant apporter certaines améliorations à la culture et à la préparation de l'indigo naturel, et si tous les projets faits à ce sujet peuvent être exécutés avec le succès que l'on en attend, ce prix de 100 roupies serait réduit à 80 roupies par maund selon les calculs théoriques. Le prix de 80 roupies par maund correspond à 4 fr. 58 par k. pour un produit contenant, au maximum, 60 % d'indigotine (meilleure qualité de *behar indigo*), ou 7 fr. 63 pour 100 % d'indigotine.

Mais ce prix de 7 fr. 63 s'entend pour l'indigo au lieu de production. Il est donc grevé de certains frais avant d'être livré au consommateur. Ces frais comprennent:

1° Transport des lieux de production à Calcutta;
2° Frais d'emballage;
3° Commission des intermédiaires, car le producteur ne peut vendre directement aux teinturiers européens, aux droguistes, etc., etc.;
4° Frais d'auction;
5° Intérêts depuis le jour de l'auction jusqu'au jour du paiement par le teinturier ou autre client européen (au moins six mois);
6° Fret de Calcutta en Europe;
7° Assurance;
8° Frais de transport depuis le port de débarquement jusqu'au lieu de consommation;
9° Droits d'entrée dans certains pays, tels que la France, etc.

En somme, on peut calculer que le prix de revient du produit naturel est augmenté de 25 % au minimum pour divers frais, ce qui le porte à 9 fr. 54 pour 100 % d'indigotine.

Ce prix de revient du produit naturel est cependant très problématique, car il ne sera atteint que si les espérances les plus optimistes des cultivateurs des Indes se réalisent; et encore est-il basé sur une teneur en indigotine de 60 %, c'est-à-dire sur le maximum, alors que la moyenne des indigos naturels accuse une teneur sensiblement inférieure. Une amélioration du prix de 9 fr. 54 par k. d'indigotine provenant du produit naturel, livré franco en Europe, paraît donc peu probable.

Quel est maintenant le prix de l'indigo synthétique pur? Aujourd'hui, avec un rendement d'environ 1/3 seulement de la théorie, le k. revient en Europe, franco de tout au même prix que l'indigo naturel dans les meilleures conditions supposées. Au début de la fabrication et avec un rendement susceptible d'être fortement augmenté, l'indigo artificiel est donc déjà aussi bien placé que le sera le produit naturel dans le cas où se réalisera ce que les experts

Digitized by Google

appellent l'idéal de la culture d'indigo. Mais c'est un fait bien établi que dans l'industrie chimique on ne commence jamais une nouvelle fabrication avec le maximum de rendement, et il est plus que probable que le rendement en indigo synthétique pourra successivement être porté à 45, 50, 60 et même 75 °/₀, grâce aux perfectionnements que les chimistes ne manqueront pas d'apporter à cette fabrication.

Il est facile de conclure par la simple comparaison des prix de revient de ces deux produits et par la perspective qu'ils ont respectivement.

3° LE DROIT DE DOUANE SUR L'INDIGO SYNTHÉTIQUE

L'indigo naturel importé par les ports français est franc de droits de douane ; importé par les frontières de terre, il est soumis à un droit de 0 fr. 25 par k.

Jusqu'à ces derniers temps, l'indigo artificiel importé d'Allemagne payait seulement 0 fr. 25, mais, il y a quelques semaines, la douane française a assimilé l'indigo synthétique aux couleurs artificielles soumises au droit de 1 franc par k. Il en est résulté une contestation entre cette administration et les importateurs, et le litige, croyons-nous, est soumis au Conseil consultatif des arts et manufactures.

Nous ignorons quelle sera sa décision, mais il paraîtrait que des teinturiers ont envoyé des protestations au sujet de l'application à l'indigo du droit de 1 franc, prétextant que ce droit retomberait sur eux et qu'il n'y a pas d'industrie française de fabrication d'indigo à protéger. Nous ignorons si cette protestation a été réellement transmise au Conseil consultatif et nous ne voulons voir ici que la question de principe.

Si l'alizarine artificielle — qui, elle, n'est aucunement produite en France — est frappée d'un droit de 56 francs par 100 k. de pâte à 40 °/₀, on ne voit pas pourquoi l'indigo artificiel serait exempt de ce droit ; d'autant plus qu'une maison française, propriétaire de brevets intéressants, produit actuellement une certaine quantité d'indigo et se propose d'augmenter prochainement sa fabrication.

Nous préférons le libre-échange à la protection, et souhaitons l'abolition de plusieurs droits exagérés des tarifs français ; c'est dire que nous aimerions mieux ne voir aucun droit sur l'indigo. Mais il ne faut pas d'arbitraire : il y a actuellement un droit sur les teintures dérivées du goudron de houille et sur l'alizarine artificielle ; l'indigo artificiel est au premier chef une teinture dérivée du goudron de houille : on ne voit pas pourquoi il serait exempté de ce droit. Si les teinturiers en bleu réclament contre ce droit, les teinturiers en rouge auraient encore bien plus de raisons de réclamer, car l'indigo vaut environ 18 francs, le droit de 1 franc le grève seulement de *5,5* °/₀, tandis que l'alizarine valant actuellement 4 francs la pâte à 40 °/₀, paie un droit de 0 fr. 56 par k., soit *14* °/₀.

LA CONSTITUTION CÉTONIQUE DE LA CELLULOSE (1)

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

Nous devons à notre ami H. J. H. Fenton une communication privée concernant les résultats de ses recherches au sujet de la condensation directe d'une série de celluloses typiques en méthylfurfural obtenu sous forme du ω-bromo dérivé cristallisé (Fenton et Gosling ; voir page 85).

En même temps, ces auteurs disaient qu'ils n'avaient pas l'intention de discuter en détail le problème de la constitution de la cellulose auquel ils apportent ce témoignage important. Vu la probabilité que ces résultats amèneront les chimistes à reprendre en considération une affaire qui, depuis de longues années, est restée dans une obscurité problématique, nous avons jugé opportun de réunir les divers points constituant des preuves expérimentales qui peuvent être utiles à la solution du problème de la constitution de la cellulose. Dans le but de la présente discussion, nous allons prendre l'expression cellulose dans le sens de la cellulose typique de coton sous sa forme épurée et blanchie, et nous supposons, puisque rien ne prouve le contraire, que c'est une substance homogène.

En ce qui concerne l'opinion que la cellulose est un corps qui a de grandes analogies avec l'amidon, c'est-à-dire un polyanhydride de dextrose, on trouvera que la preuve se réduit à très peu de chose, si on l'analyse. La formule empirique générale : $n.(C^{16}H^{10}O^{5})$ est naturellement bien établie ; mais la décomposition quantitative supposée en groupes de dextrose par hydrolyse ultérieure a été déduite des études quelque peu superficielles de Braconnot (*Annalen* [2], **12**, p. 172) et plutôt de Flechsig (*Zeitschr. Phys. Chem.*, **7**, p. 523).

L'affaire n'a pas plus été éclaircie, en ce qui concerne ce point essentiel, par les recherches encore plus récentes de Hönig et Schubert (*Monatsh.*, **6**, p. 708 ; **7**, p. 455) et L. Stern (*Trans.*, 1895, p. 67, 74). Il a été établi que le premier produit de l'action de l'acide sulfurique est un ester disulfurique de cellulose et qu'après que l'hydrolyse a duré pendant quelque temps, il se produit des groupes réduisant le CuO alcalin, et enfin on peut isoler la dextrose des produits de l'hydrolyse ultime (monoses). Mais l'hydrolyse n'a pas été étudiée au moyen de

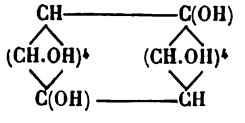
(1) Communiquée dans la séance du 7 février 1901 (*J. Chem. Soc.*, Londres, 1901, p. 366).

Digitized by Google

statistiques quantitatives complètes, comme on en a établi pour l'amidon. La preuve de ce procédé de décomposition est par conséquent incomplète et, en tout cas, l'attaque initiale d'un réactif tel que l'acide sulfurique, comparée avec une hydrolyse par action enzymique, laisse tout à fait ouverte la question des changements de constitution qui l'accompagnent. On conçoit très bien qu'un agrégat cétonique montrerait une décomposition moléculaire telle que le groupe typique CO viendrait à occuper une position terminale dans les produits de décomposition. Ces considérations diminuent la valeur critique supposée, de la preuve tirée de cette décomposition de la cellulose.

Mais il existe encore d'autres rapports qui ont été tirés au clair par des recherches ultérieures. Nous pouvons les récapituler brièvement.

Le tétracétate (Cross et Bevan, *La Cellulose*, p. 38) est un véritable dérivé de la cellulose, un ester de la molécule non scindée. La formule empirique C^6H^6O, OAz^4 s'exprime de la façon la plus simple pour le groupe d'unités par $CO < CH.OAz.^4 > CH^2$, ce qui implique que dans la molécule qui l'engendre, le groupe CO a une position et une fonction cétonique et justifierait l'hypothèse que l'agrégat pourrait avoir la forme générale :



Ceci est justifié par l'expérience, puisqu'on peut obtenir des acétates plus élevés que des tétracétates, qui après saponification abandonnent des produits hydrolysés et réducteurs du cuivre (*La Cellulose*, déjà citée). Une autre preuve directe concernant la position du carbonyle typique — s'il est cétonique ou aldéhydique — pourrait être obtenue par une étude des produits acides de l'oxydation. L'acide nitrique oxyde les celluloses en les transformant en oxycelluloses (insolubles) et acides de poids moléculaire peu élevé, notamment en acide oxalique, acide tartrique et un acide dicarboxylique C^5 (Faber et Tollens, *Ber.*, 1899, p. 2595). *Il paraît que l'acide saccharique ne se forme pas.* — Si l'on traite ensuite les oxycelluloses avec de la chaux, on obtient des produits, dérivés des groupes oxydés, qui sont les acides dioxybutyrique et isosaccharinique (Faber et Tollens, déjà cités). Dans toutes ces oxydations, il y a une absence marquée de produits avec la chaîne normale C^6 et l'interprétation évidente du résultat est que les groupes d'unités sont de constitution cétonique. En ce qui concerne les esters nitriques, nous avons maintenant les résultats des recherches récentes de Will et Lenze (*Ber.*, 1898, p. 68) qui trouvent que les kétoses se distinguent des aldoses par ce fait qu'ils ne donnent pas le nitrate théoriquement le plus élevé. Ainsi, le lévulose et le sorbinose donnent des trinitrates, tandis que le dextrose et le galactose donnent des pentanitrates. Dans les kétoses, il y a une condensation intérieure, portant sur les groupes OH, accompagnant la réaction d'estérification : comme résultat secondaire ; les nitrates sont relativement stables. Dans le cas de la cellulose, le trinitrate (C^6) est le nitrate le plus élevé et il est obtenu avec difficulté. Le fait que sa formation est accompagnée d'une condensation intérieure est montré par les rendements qui sont beaucoup moindres que ceux calculés pour une simple réaction d'ester correspondant.

Ces rapports quantitatifs sont exagérés dans la nitration de la lignocellulose, dans laquelle on démontre la prédominance du type cétonique.

Il faut remarquer que l'amidon montre une analogie très rapprochée avec la cellulose à l'égard de cette réaction, avec une différence notable de rendement cependant. La cellulose et l'hydrocellulose ont donné 170 °/₀, l'amidon 157 °/₀ du nitrate, pour lequel l'azote total fut déterminé égal à 13,8-13,9 °/₀. Les groupes CO peuvent subir une transposition dans cette réaction. Ceci renferme la question de l'analogie des groupes d'unités C^6 avec l'agrégat complexe, qu'il s'agisse d'amidon ou de cellulose. L'amidon étant rapidement hydrolysé par l'action enzymique, on suppose que les derniers produits : maltose et dextrose, comme groupes constitutifs, sont représentés comme tels dans la molécule d'amidon. Nous avons déjà parlé de la preuve au sujet de l'analogie du dextrose, obtenue comme produit de décomposition de la cellulose, avec la molécule qui l'engendre. Il faut remarquer ici, en anticipant les remarques générales que nous avons à faire sur la nouvelle preuve apportée par Fenton et Gostling, que l'amidon a été compris dans ces recherches. En se reportant à leur communication, on verra que l'amidon et la cellulose diffèrent entièrement dans la nouvelle réaction, comme ils le font dans tous leurs rapports physiologiques et à plusieurs points chimiques essentiels, bien que ceux-ci soient moins faciles à discerner à cause de quelques points de ressemblance plus évidents.

C'est là un point très satisfaisant, car ces nouveaux résultats placent nettement la question « amidon, cellulose » sur une base chimique solide, suffisante pour diriger de nouveau la recherche physiologique. Il faut avouer que le procédé inverse aboutit rarement à l'aspect véritable d'un problème donné, et comme nous devons maintenant attirer l'attention des chimistes sur la question de l'amidon au point de vue de l'assimilation, nous pouvons noter incidemment qu'ils établissent des rapports dont les physiologistes n'ont pendant longtemps tenu aucun compte.

On avait supposé, pour des raisons physiologiques, que la cellulose présente de grandes ana-

Digitized by Google

logies avec l'amidon qui en est formé probablement par un procédé de modification qui se rapporte plutôt au genre ou au degré d'agrégation moléculaire qu'à un changement plus profond de constitution.

Brown et Morris, dans leur communication bien connue au sujet de l'assimilation chlorophyllique (*Trans.*, 1893, 604), s'expriment ainsi : « L'amidon qui est formé par les chloroplastes n'est pas, proprement parlant, autochtone, mais il doit son origine au sucre de canne préalable ». A l'appui de leur conclusion que le sucre de canne comme premier produit de l'assimilation chlorophyllique a un autre rapport direct avec la nutrition générale de la plante, ils se reportent à leurs recherches précédentes (*Trans.*, 1890, 484) qui montraient que, parmi tous les hydrates de carbone solubles examinés, le sucre de canne a la plus grande valeur nutritive. Il résulte de ces recherches que le lévulose a une fonction complétant celle du dextrose, et c'est une bonne hypothèse, que nous croyons actuellement confirmée, que la cétose est plus directement mise en jeu dans la production de la cellulose. Cette façon de voir est confirmée par une observation de A. Brown sur le développement du *Mycoderma aceti* (*Trans.*, 1886, 432) communiquée sous le titre : *Ferment acétique qui forme de la cellulose.* Nous donnons de cette communication deux extraits qui résument les conclusions principales :

« 1° Il ne faut pas considérer la formation de cellulose par le *Mycoderma aceti* au moyen des hydrates de carbure comme un acte de fermentation, car ce n'est évidemment qu'un produit d'assimilation formé pour les besoins spéciaux du ferment lui-même ;

2° Il résulte des expériences que le lévulose favorise beaucoup plus le développement du ferment que le dextrose, et que la cellulose se forme plus librement.

Pendant le développement du ferment dans une solution de levulose, on n'a observé aucune trace de fermentation ».

Après la preuve directe ainsi résumée, nous n'avons pas hésité à adopter comme base de notre travail l'hypothèse que la cellulose est de constitution cétonique. Il y a beaucoup de points qui ont une portée indirecte sur le sujet, mais nous l'envisageons au point de vue des résultats obtenus maintenant par Fenton et Gostling ; il est inutile de prolonger ou approfondir une discussion *a priori*. Les résultats ont pour nous d'autant plus d'importance qu'ils confirment les preuves qui ont été accumulées depuis quelque temps. De plus, la vue qui considère la cellulose comme un polyaldose n'a conduit à aucune considération fructueuse.

Non seulement, il ne permet pas de différencier la cellulose de l'amidon, mais encore il ne nous renseigne pas sur les rapports qui existent entre les cétones en général et la vie de la plante dans son travail principal, c'est-à-dire la formation de tissus permanents ; il n'explique pas l'origine des composés condensés ou non saturés qui sont les constituants caractéristiques des tissus lignifiés et qui se rencontrent partout dans le règne végétal.

Maintenant que nous nous rendons compte de la simple condensation de la cellulose ou plutôt de ses groupes hexoses constitutifs en méthylfurfural, nous possédons une clef des principaux problèmes que nous nous avons tâché de résoudre par des moyens indirects. Nous compléterons ultérieurement cette discussion d'une façon plus spécifique. Fenton a fait d'autres recherches sur la réaction elle-même. Bien qu'elles se soient réduites à une méthode quantitative, en donnant des chiffres qui ont une entière valeur comparative, on considère ses résultats comme étant déjà des meilleurs. Nous devons attendre ses développements avant de déduire des conclusions plus positives que celles contenues dans la communication de Fenton et Gostling, corroborées par le poids des preuves que nous avons recueillies dans la littérature un peu dispersée.

SUR LE BLANCHIMENT DES FIBRES VÉGÉTALES

Par M. E. TASSEL.

(5e article.)

Troisième, quatrième, etc., lessivages. — Après la deuxième lessive en soude, le lessivage est loin d'être terminé; ce n'est qu'après un très grand nombre de lessives que les matières colorantes peuvent être complètement enlevées. J'en ai expliqué plus haut la raison : nous n'avons pas affaire à un dépôt de matières sur la fibre, mais à des combinaisons intimes de la cellulose avec les produits à enlever, en sorte qu'il faut les décomposer peu à peu, en enlevant par des lavages les sous-produits formés qui forment vernis sur le tissu et le protègent.

De là la nécessité, si l'on veut tout enlever, de répéter les lessivages en les séparant par un séjour en acide attaquant les produits formés par la lessive.

On ne cherche pas ordinairement un lessivage aussi complet, et cinq ou six lessives suffisent pour les beaux blancs. L'on se contente souvent de deux ou trois lessives, de manière à ne pas trop diminuer le poids du tissu ; nous verrons pourquoi à l'étude du chlorage.

De l'emploi du savon dans les lessives. — L'effet des lessives est augmenté dans une no-

Digitized by Google

table proportion lorsqu'on y ajoute du savon. Aucune explication sérieuse n'a été donnée de ce résultat facile à constater; l'on a bien dit qu'il agissait comme dissolvant des matières résineuses, mais, comme celles-ci sont en petite proportion, il faut trouver d'autres explications. On ne peut admettre qu'il agisse d'une façon mécanique en rendant plus glissantes les surfaces et facilite ainsi l'expulsion des impuretés; la raison la plus plausible à donner de son efficacité est son action dissolvante sur les oléates et margarates alcalins. On sait, en effet, que ces sels se dédoublent facilement en produisant des sels acides; ceux-ci sont insolubles dans l'eau, dans la soude, etc., mais sont solubles dans les matières grasses et en particulier dans les eaux savonneuses. Mais ce qui est absolument certain, c'est l'efficacité de l'emploi du savon pour la dissolution des adipocelluloses; celles-ci sont des graisses, des huiles et des résines combinées à la cellulose; elles se dissolvent par émulsion. Tous les savons conviennent à ce traitement; on a préconisé depuis une quinzaine d'années le savon de colophane. Le savon, qui joue un rôle très important dans le blanchiment du coton, a une action très énergique pour la dissolution des matières qui résistent à la soude; il est particulièrement recommandé pour le traitement des tissus destinés à l'impression, en ce qu'il fait disparaître toutes les graisses qui agissent comme mordant.

Pour préparer un bon savon de résine, on opère ainsi (Tailfer, *Traité pratique de blanchiment*):

On fait dissoudre dans un bac en tôle chauffé à la vapeur 25 k. de soude caustique dans 1 mètre cube d'eau. Après avoir enlevé les impuretés qui surnagent, on ajoute peu à peu la résine en poudre et l'on chauffe tout doucement pendant 5 ou 6 heures. La difficulté est d'obtenir une saponification parfaite de la résine, condition fort importante, celle-ci non saponifiée tachant les tissus. Le savon de résine ainsi formé est un liquide sirupeux qui doit être parfaitement transparent.

Nous ne parlerons pas de la fabrication des savons; elle est parfaitement connue et ne nous offre aucun intérêt.

On recommande généralement de se servir de savon de résine pour le lessivage sous pression, le savon noir ordinaire pour les lessives sans pression (à l'air libre), le savon de Marseille pour les opérations qui terminent le blanchiment.

La proportion de savon à employer dans les lessives avec pression est ordinairement de 3 à 5 lit. par mètre cube.

Action du séjour sur le pré. — Dès la troisième lessive et plusieurs fois dans le cours des opérations du blanchiment, les tissus à blanchir sont étendus sur les prairies où on les laisse séjourner quelques jours. C'est une opération fort coûteuse à tous points de vue, par la main-d'œuvre qu'elle entraîne d'abord, puis par les taches et avaries que les tissus sont sujets à subir; enfin, le séjour sur pré immobilise de très grandes étendues de terrains, que l'on ne peut cultiver. Malheureusement, on n'a pu jusqu'ici le supprimer et les nombreux essais faits en ce sens ne permettent pas d'espérer un résultat rapproché. Ce n'est pas qu'on ne puisse blanchir sans prés; nous avons vu qu'en laboratoire on peut obtenir sans oxydation, c'est-à-dire sans séjour à l'air, et seulement par lessivages, des blancs parfaits; mais au point de vue pratique, et surtout lorsqu'on ne cherche pas à dissoudre complètement les matières colorantes, mais bien à en décolorer une grande partie, le séjour sur pré est nécessaire.

Quelles sont les réactions chimiques qui résultent du séjour sur le pré.

Les réactions sont de deux sortes: les unes contribuent au blanchiment direct du tissu en modifiant sa teinte, les autres transforment des matières peu solubles en matières plus solubles dans les opérations ultérieures. Dans le premier comme dans le second cas, ce sont des oxydations qui se produisent, mais elles agissent d'une manière différente, en portant sur des composés différents.

Les oxydations sont dues à l'oxygène de l'air et plus particulièrement à l'ozone, c'est-à-dire à de l'oxygène dans un état de contraction particulier qui en augmente considérablement les propriétés. L'ozone existe à l'air libre dans l'atmosphère; il suffit pour s'en rendre compte d'exposer à l'air dans la campagne un morceau de papier de tournesol dont une moitié est imprégnée d'iodure de potassium. Cette moitié bleuit sous l'influence de l'ozone, mais il est remarquable qu'elle bleuit plus ou moins rapidement selon l'état de l'atmosphère; et ces conditions atmosphériques nécessaires pour que le papier bleuisse rapidement sont les mêmes que celles que l'expérience a permis de reconnaître comme les plus propices au blanchiment. C'est donc bien l'ozone de l'air l'agent le plus efficace du blanchiment sur le pré.

Le moment où l'action du pré est le plus énergique est le matin, lorsque, le sol étant imprégné de rosée, le soleil évapore celle-ci. La rosée entraîne l'oxygène et l'ozone de l'air en imprègne les tissus, de sorte que ces gaz sont directement au contact de la fibre au moment où le soleil produit l'évaporation.

Pour les mêmes raisons, le brouillard est éminemment propice au blanchiment, surtout s'il est accompagné de chaleur et de soleil. Ce n'est qu'à ses brouillards que l'Irlande doit la prospérité de ses blanchisseries.

Autant une chaleur modérée facilite le blanchiment, autant la chaleur excessive est dangereuse, sinon d'elle-même, du moins par ses effets; il peut arriver que les tissus contiennent encore un peu des produits qui ont servi à les blanchir; la concentration de ceux-ci par la chaleur altère

Digitized by Google

la toile. Chimiquement, l'action de la lumière sur les tissus n'est pas plus expliquée que la décoloration des teintures sous l'influence d'une vive insolation; il est pourtant parfaitement visible que le blanchiment est favorisé par la lumière et que la nuit, par exemple, le résultat est tout autre lorsque la lune se montre que lorsque la nuit est noire. Peut-être peut-on attribuer cette action de la lumière à une plus grande production d'ozone? Cela est possible, mais rien ne permet de l'admettre.

Quant aux réactions qui se produisent entre l'ozone et les différentes matières colorantes, comme elles sont identiques à celles qui agissent dans l'action du chlore sur le lin, nous les étudierons longuement au chapitre suivant. Nous dirons seulement que le séjour sur le pré, loin d'être utile, est, au contraire, nuisible lorsque les tissus sont mis trop tôt sur le pré, c'est-à-dire après un lessivage insuffisant; il est, en effet, reconnu qu'une oxydation insuffisante, c'est-à-dire au contact soit d'une trop grande quantité de matières colorantes, soit plutôt en présence de certaines adipocelluloses, fixe sur le tissu ces matières colorantes, qui deviennent à peu près insolubles. Le même inconvénient se présente lorsque les tissus sont chlorés trop tôt.

L'action des plantes a été fort discutée; d'aucuns ont prétendu que les tissus blanchissaient mieux lorsqu'ils étaient étendus directement sur l'herbe que lorsqu'ils sont suspendus sur des piquets, et voient là une propriété particulière des plantes due à l'acide carbonique et à l'ozone qu'elles contiennent. Je ne crois pas possible d'admettre cette explication, et il me semble plus rationnel de penser que, la condensation de la rosée se faisant mieux sur les plantes et en plus grande quantité, grâce à leur grande surface, elles agissent mécaniquement.

Les tissus ne doivent pas rester trop longtemps sur pré; on ne doit pas non plus les y laisser séjourner quelque temps avant de les mettre en traitement; il suffit, en effet, d'un brin d'herbe pourri pour attaquer la fibre et faire un trou.

En hiver, lorsqu'il neige, les tissus doivent être relevés; l'on m'a raconté qu'une partie de tissus, étant restée quatre jours sous la neige, était entrée en fermentation et avait été complètement altérée; il est plus que probable que la cause de cette fermentation, que favorisait l'absence d'air, était due aux herbes en putréfaction en contact direct avec les tissus.

Action du chlore et des hypochlorites. — Nous n'avons parlé jusqu'ici que du lessivage, c'est-à-dire de l'ensemble des moyens qui permettent la dissolution des matières colorantes. Nous avons dit et montré pourquoi le blanchisseur ne devait pas chercher à dissoudre complètement toutes les matières, mais bien à graduer cette dissolution d'après le genre de tissu et d'après le blanc à obtenir, et chercher à décolorer ensuite tout ce qui reste.

Bien des essais ont été faits pour rechercher le décolorant parfait et on a successivement essayé le chlore gazeux, le bichromate de potasse, le permanganate de potasse, l'acide sulfureux, l'eau oxygénée, et même tout dernièrement l'ozone; aucun de ces produits n'a pu donner de meilleurs résultats que les dérivés du chlorure de chaux.

Avant d'étudier ses effets, il est utile de rappeler ce qu'est ce composé si intéressant. J'emprunterai à Kolb (*Société des arts et des sciences de Lille*, 1868, [3], **6**) une notable partie des renseignements qui vont suivre.

Bien des théories, bien des hypothèses ont été faites sur la constitution du chlorure de chaux; nous ne les rappellerons que pour souvenir.

Certains chimistes, en particulier M. Mertens (*Mémoires de l'Académie royale de Bruxelles*, **10**), considèrent les chlorures décolorants comme analogues à l'hydrate de chlore, en sorte que le chlorure de chaux serait un chlorure d'oxyde de formule CaOCl.

Millon considère la chaux comme complémentaire de tout l'oxygène que peut prendre cette base et formule le chlorure de chaux $Ca\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$ à l'instar de la chaux $Ca\begin{cases}O\\O\end{cases}$.

D'autres chimistes ont prétendu à la présence de l'eau oxygénée,

$$CaO,HO + Cl = HO^2 + CaCl.$$

Enfin, on a pensé à la présence de l'ozone. Les deux hypothèses qui semblent le plus près de la vérité sont celles de Balard (*Annales de physique et chimie*, [2], **57**, **60**); [3], **5**) et celle de Kolb.

Balard considère le chlorure de chaux comme un mélange d'un équivalent de chlorure de calcium et d'un équivalent d'hypochlorite

$$2CaO,Cl = CaO,ClO + CaCl$$

en sorte que l'action des acides sur le chlorure de chaux pourrait se représenter par la formule

$$2CO^2 + (CaO,ClO + CaCl) = 2Cl + 2CaO,CO^2.$$

D'après Kolb, la formule CaO,ClO serait totalement insuffisante pour représenter le chlorure et il ajoute à l'appui de sa thèse qu'il n'a jamais pu produire de chlorure de chaux sans humidité; il en conclut que l'eau est partie constituante du chlorure de chaux.

Ses analyses l'ont amené à adopter pour le chlorure de chaux solide la formule

$$2Cl,3\,(CaO,HO).$$

Si l'on traite par l'eau, une partie seulement du composé se dissout

$$2Cl,3(CaO,HO) = CaO,HO + 2(CaO,HO,Cl),$$

Digitized by Google

la partie CaO,HO,Cl étant, en effet, soluble, et la partie CaO,HO insoluble.

Comme le chlorure de chaux est toujours employé à l'état liquide dans le blanchiment, ce sera la partie CaO,HO,Cl, qui sera seule susceptible de nous intéresser. En se basant sur des expériences qui reposent sur ce fait que seul le chlore actif est décelé par les méthodes chlorométriques ordinaires, à l'exclusion du chlore inactif, Kolb est arrivé à prouver que la véritable façon dont les différents éléments étaient combinés dans le chlorure de chaux liquide pouvait se représenter par la formule :

$$\begin{gathered} CaO,ClO + CaCl + 2HO \\ 2(CaO,HO,Cl) = CaO,ClO + CaCl + 2HO. \end{gathered}$$

Bien que la question ne soit pas encore complètement tranchée, il est cependant probable que cette formule est la vraie; elle répond à toutes les suppositions que l'on peut faire; du reste, l'expérience dont nous parlerons ci-dessous paraît donner la preuve de cette probabilité (Kolb).

Si l'on place dans de l'eau privée d'air du fil de lin très coloré, puis si l'on remplace peu à peu cette eau par une dissolution faible de chlorure de chaux, le fil blanchit parfaitement sans dégagement de gaz et la dissolution ne contient plus rigoureusement que du chlorure de calcium.

Il s'ensuit d'abord que le chlore du chlorure n'est pas l'agent blanchissant, mais bien l'oxygène, puisque celui-ci a été entièrement absorbé; ensuite que la présence d'un acide n'est point nécessaire, puisque l'oxydation se produit comme si la matière colorante était un oxyde métallique. La formule du dégagement gazeux est donc celle-ci :

$$CaCl + CaO,ClO = 2CaCl + 2O.$$

Le fait le plus intéressant à déduire de cette expérience est que l'action des hypochlorites dans le blanchiment du lin est une action oxydante, l'oxygène seul joue un rôle, le chlore n'est en définitive que le véhicule de l'oxygène.

Il est cependant bon de remarquer que si le chlorure de chaux est en très grand excès par rapport aux matières à oxyder, les réactions peuvent être différentes; on se rappelle que j'ai cité, lors de l'étude du lin, une réaction qui tendrait à prouver qu'en présence de chlore en excès, celui-ci peut entrer en combinaison avec la matière colorante. On sait, d'autre part, que les matières colorantes du jute, par exemple, entrent en combinaison avec le chlore (Voy. Cross et Bevan, *Cellulose*). Quoi qu'il en soit, dans les conditions ordinaires du blanchiment, c'est-à-dire lorsqu'on opère avec des bains faibles, l'oxygène seul agit et la décoloration est une oxydation. La composition des autres hypochlorites, et en particulier de l'hypochlorite de soude, est absolument identique et on peut leur appliquer ce que nous venons de dire du chlorure de chaux.

Décoloration des matières étrangères. — Voyons maintenant comment s'oxydent, pour se blanchir, les différentes matières colorantes du lin.

Nous avons dit que le tissu lessivé contenait encore, suivant le degré de lessivage auquel il a été soumis, une certaine quantité de presque toutes les matières qui le souillaient avant lessivage; nous devons donc étudier l'action du chlore sur ces différentes matières. C'est une étude que nous avons faite nous-même.

1° *Action du chlore sur les principes pectiques.* — Nous avons pris une certaine quantité de lessive de carbonate de soude pur ayant servi dans la cuve Mather au lessivage des tissus. L'opération avait été faite sur des tissus déjà lessivés fortement au préalable en soude caustique; nous avions toutes les raisons de croire que cette lessive ne contenait que des pectates à l'exclusion des graisses, résines, adipocelluloses, etc.

Si l'on traite cette liqueur par une petite quantité d'hypochlorite de chaux, la liqueur se décolore légèrement en donnant un précipité abondant. Ce précipité contient :

1° De la chaux en grande quantité à l'état de carbonate;

2° Du pectate de chaux en très petite quantité. Si l'on ajoute à la liqueur filtrée une certaine quantité d'hypochlorite, la liqueur s'éclaircit en donnant un nouveau précipité.

Il est à remarquer que l'hypochlorite est instantanément décomposé et que tant que la liqueur n'est point décolorée le papier amidonné à l'iodure ne décèle aucune trace de chlore libre; il faut une très grande quantité d'hypochlorite pour amener la décoloration totale, et dès que celle-ci se produit le papier à l'iodure de potassium bleuit immédiatement.

Cette expérience montre dès maintenant pourquoi l'on ne peut arriver au blanc sans lessivage, la quantité de chlorure de chaux à employer serait telle que le tissu serait brûlé avant d'être décoloré.

Pour chercher ce qu'était devenu l'acide pectique, il y avait lieu de se rendre compte d'où pouvait provenir la très petite quantité de pectate de chaux précipité par l'hypochlorite; j'ai essayé de traiter par du chlorure de potassium un peu de la liqueur non décolorée; de suite j'ai eu précipitation de pectate de chaux, nettement caractérisable; cette précipitation ne se produisant plus après décoloration, il est ainsi certain que la petite quantité de pectate précipité provenait du chlorure de calcium contenu dans l'hypochlorite ou produit par sa décomposition.

L'acide pectique modifié par l'oxygène est donc entièrement dans la liqueur.

Il est à remarquer, du reste, que tant que la liqueur est encore colorée, elle précipite par l'acide chlorhydrique et par le chlorure de calcium, preuve certaine de la présence d'acide

Digitized by Google

pectique, et que cette précipitation cesse dès que la décoloration est complète.

La liqueur parfaitement décolorée est filtrée et évaporée lentement au bain-marie (un litre évaporé en 3 heures). Des vapeurs se dégagent en donnant l'odeur du chlore, en même temps que la liqueur jaunit. Lorsque l'odeur a disparu, la liqueur est absolument brune. En continuant l'évaporation, on obtient une masse brune pâteuse.

J'ai répété plusieurs fois cette expérience en m'efforçant de ne mettre que la quantité d'hypochlorite nécessaire à la décoloration ; j'ai toujours obtenu les mêmes résultats. Les effets de décoloration semblent être en contradiction avec la théorie de Kolb, qui admet la transformation complète de l'hypochlorite servant au blanchiment en chlorure de calcium. Il m'est cependant impossible de conclure, vu la difficulté de n'employer que la stricte quantité d'hypochlorite nécessaire à la décoloration.

Pour concilier cette expérience avec la théorie de Kolb, il faudrait admettre que le chlorure de calcium puisse réagir par la chaleur sur le pectate peroxydé en faisant dégager le chlore et en donnant un composé coloré. Ceci est possible ; il faudrait, pour en avoir la certitude, par une analyse quantitative, déterminer ce qui reste dans la liqueur de chlorure de calcium après avoir, au préalable, évalué le poids du gaz chlore de l'hypochlorite employé.

En reprenant par l'eau la masse brune qui résulte de l'évaporation, celle-ci se dissout en partie en donnant une liqueur brune très colorée. La partie insoluble est analysée ; elle est entièrement formée de carbonate de chaux.

Quant à la liqueur, elle contient avec la matière organique une très grande quantité de chlorure de calcium et de sodium. Devant la difficulté d'isoler la matière colorante sans amener de produits organiques étrangers, nous avons remis à plus tard son étude en constatant cependant par l'acide chlorhydrique et par le sous-acétate de plomb que la liqueur ne contenait plus ni pectates, ni métapectates. Il était intéressant de traiter de nouveau cette liqueur brune par les hypochlorites : la décoloration a été complète, mais a été très lente.

En évaporant la liqueur obtenue, les vapeurs chargées de chlore se dégagent, mais il n'y a plus trace de coloration. En continuant l'évaporation, on obtient une masse presque blanche, à peine teintée, contenant une très grande quantité de chlorure de calcium.

Les réactions qui se produisent dans la liqueur alcaline contenant des principes pectiques étant chimiquement les mêmes que celles qui se forment sur les tissus chargés de ces mêmes principes, nous pouvons déduire de cette expérience ce qui se passe dans le blanchiment quand on fait agir l'hypochlorite sur la fibre.

Nous voyons d'abord que la décoloration est lente, ce qui explique la nécessité de dissoudre une grande partie de la matière colorante. Nous voyons ensuite comment et pourquoi les tissus jaunissent si rapidement dans le lessivage qui suit le premier bain de chlore en donnant des composés colorés très solubles. Enfin, nous avons l'explication de cette nécessité de faire intervenir alternativement les bains de chlore et les lessives.

2° *Action du chlore sur les autres matières colorantes et les hypochlorites.* — Pour étudier l'action du chlore sur les matières colorantes autres que les principes pectiques, nous opérerons sur les liqueurs provenant des premiers lessivages des tissus à l'aide de la soude caustique. Ces liqueurs contiendront naturellement en plus des principes pectiques une portion de toutes les matières que le blanchiment doit modifier.

En traitant un échantillon de ces lessives par l'hypochlorite de chaux, nous remarquons de suite que la décoloration n'est jamais complète, malgré un très grand excès de chlore libre ; nous devons en conclure que la soude caustique dissout certaines matières colorantes que le carbonate de soude seul est impuissant à enlever ; de là la nécessité de l'emploi de sels caustiques.

On filtre, on obtient, comme dans le cas du carbonate de soude, un précipité formé de chaux, de carbonate de chaux et d'un peu de pectate de chaux provenant du chlorure de calcium. La liqueur filtrée, malgré le très grand excès d'hypochlorite employé, est encore légèrement colorée.

Si on l'évapore au bain-marie, des vapeurs chargées de chlore se dégagent; mais, au contraire de l'expérience précédente, il n'y a jamais d'augmentation dans la coloration de la liqueur. Dès que l'odeur du chlore a disparu, elle est remplacée par une odeur caractéristique d'essence de mirbane, odeur que nous n'avons jamais remarquée dans le traitement par les hypochlorites de lessives de carbonate de soude.

Comme la lessive de soude caustique contient nécessairement tous les produits en solution dans la lessive de carbonate de soude, il est impossible d'attribuer la coloration, qui ne se produit que dans le premier cas, à des produits qui n'existeraient pas dans la liqueur de carbonate. Force est donc d'admettre que la soude caustique au contact des matières pectiques et des oxydants forme des composés incolores beaucoup plus stables que le carbonate de soude.

Quant à l'odeur d'amandes amères, elle prouve, comme nous l'avons déjà dit, que la soude caustique dissout certaines matières résineuses ou huileuses (adipocelluloses) sur lesquelles le carbonate de soude est sans action. C'est probablement grâce à ces matières que la liqueur ne peut se décolorer complètement par l'hypochlorite ; de là la nécessité de les dissoudre complètement avant de traiter les tissus par le chlore.

Ce seraient ces matières peroxydées par le

Digitized by Google

chlore qui donneraient l'odeur d'amandes amères ; il est à remarquer, du reste, que si l'on n'ajoute pas un excès d'hypochlorite, cette odeur n'est pas si prononcée.

Le résultat de l'évaporation à sec est encore une masse jaunâtre, charbonnant au rouge.

J'attire l'attention sur ce fait bien connu que si l'on fait agir le chlore sur des tissus qui n'ont été lessivés qu'au carbonate de soude ou sur des tissus qui n'ont pas été traités suffisamment par la soude caustique, celui-ci oxyde les adipocelluloses dont nous venons de parler, de telle façon que celles-ci deviennent à peu près insolubles; elles sont fixées sur le tissu.

De là la nécessité pour le blanchisseur de ne faire intervenir le chlore qu'au moment déterminé, qui dépend à la fois de la nature du tissu et du blanc à obtenir.

Comme la proportion des adipocelluloses est beaucoup plus grande sur des tissus formés de lins de Russie, le défaut produit par une oxydation hâtive est bien plus facile à constater sur ce genre de tissus; les « bringures », c'est-à-dire les marbrures que l'on rencontre souvent même sur des pièces d'un blanc avancé n'ont pas d'autre cause.

Je rappellerai à ce sujet que nous avons dit que l'oxydation produite par le séjour à l'air était identique à celle produite par les hypochlorites; ce sont les mêmes réactions qui se produisent par les oxydants de l'atmosphère, avec moins d'intensité, il est vrai, mais avec bien plus de sûreté, puisque nous n'avons plus à tenir compte de l'action du gaz chlore et des bases ; j'ajouterai que même sur le pré une oxydation prématurée est nuisible, et que là encore il y a fixation d'une certaine quantité des adipocelluloses; il ne faudra donc mettre les tissus sur pré que lorsqu'ils seront à peu près débarrassés de leurs adipocelluloses, c'est-à-dire au moins après trois ou quatre lessives.

Du choix des divers décolorants. — Afin de pouvoir montrer d'une façon certaine de quelle manière on doit faire son choix parmi les divers décolorants que le commerce offre au blanchisseur, je crois devoir revenir sur l'action des bases puissantes sur la cellulose en présence des oxydants.

D'après Witz, les bases puissantes et en particulier la chaux attaquent très rapidement la cellulose, lorsqu'elles sont en présence d'un oxydant, en donnant lieu à la production d'oxycellulose et de glycocellulose, ce dernier soluble dans l'alcali en excès surtout à chaud, en les colorant en jaune clair.

L'oxycellulose ayant la propriété caractéristique d'attirer les matières colorantes et en particulier le bleu méthylène, il est facile, en teignant en bleu méthylène un tissu, de reconnaître si certaines places sont altérées, c'est-à-dire transformées en oxycellulose. Cette propriété des tissus altérés d'attirer le bleu méthylène n'est nullement caractéristique d'une altération par le chlore, mais seulement de la présence d'oxycellulose formée d'une manière quelconque. J'insiste particulièrement sur ce point, car j'ai vu à ce sujet commettre les erreurs les plus grossières : un expert (?) d'une ville du Nord n'a pas craint, dans un rapport, de se baser sur la réaction de Witz pour prétendre qu'un tissu avait été altéré par le chlore. Il oubliait totalement que l'oxycellulose se forme dans presque toutes les altérations du blanchiment (fermentation, etc.), et que pour être certain de l'altération par le chlore il faut constater la présence de glycocellulose, corps facile à reconnaître par sa solubilité dans les alcalis, qui se forme bien également dans les autres circonstances d'altérations, mais se dissout dans l'excès d'alcali à chaud.

Ceci rappelé, on comprend que le meilleur décolorant doit être un liquide ne contenant pas trace de base ou tout au moins un liquide absolument neutre.

Le commerce offre les décolorants suivants :

Chlore (eau de chlore).

Acide hypochloreux.

Eau oxygénée.

Chlorure de chaux.

Hypochlorite de soude neutre ou plus ou moins alcalin.

Chlorozone ou hypochlorite de soude peroxydé.

Hypochlorite de potasse.

Hypochlorites d'aluminium, de magnésium, de baryum et de zinc.

1° *Eau de chlore.* — Si l'on trempe dans de l'eau de chlore du fil lessivé, il se décolore peu à peu, mais la cellulose se désagrège dès que le bain atteint une force suffisante pour blanchir d'une façon rapide.

Dans l'eau de chlore, ce n'est pas le chlore qui agit, mais bien l'oxygène résultant de la décomposition de l'eau par le chlore. Cette décomposition étant fort lente, le fil reste pendant très longtemps au contact du chlore; de là une attaque aussi rapide que violente.

A 5° chlorométriques, l'eau de chlore n'est plus employable et attaque la cellulose.

2° *Acide hypochloreux.* — Il est un moyen pratique de préparer l'acide hypochloreux : il suffit de saturer par un courant de gaz chlore une solution de chlorure de chaux; nous devons donc voir comment décolore l'acide hypochloreux. Il décolore fort rapidement, et à richesse et durée égales la blancheur est bien plus belle qu'avec l'eau de chlore. La résistance ne diminue guère; il n'y a pour ainsi dire altération que par un séjour prolongé dans des bains concentrés.

Il est facile de savoir pourquoi l'acide hypochloreux est d'un emploi moins dangereux que le chlore; c'est que dans une dissolution à titre égal de ces deux corps, le tissu est dans une dissolution d'acide hypochloreux en présence de deux fois moins de chlore que dans la disso-

Digitized by Google

lution de chlore correspondante. De plus, dans l'eau de chlore, la fibre reste, comme nous venons de le voir, longtemps au contact du chlore, tandis que l'acide hypochloreux se décompose rapidement en donnant de l'acide chlorhydrique sans action sur la fibre à ce degré de concentration.

3° *Chlorure de chaux.* — Nous savons que ce corps blanchit en dégageant son oxygène et en donnant du chlorure de calcium; si donc le corps est pur et neutre, il n'y a ni trace de chlore, ni trace de base libre, et l'on devrait se trouver dans des conditions parfaites pour blanchir sans danger. Il en serait, en effet, ainsi, si l'on pouvait préparer un chlorure de chaux solide, ne contenant pas d'excès de chaux; malheureusement, l'expérience a montré qu'un tel corps ne serait pas stable; force a donc été de préparer, sous le nom de chlorure de chaux, un mélange assez complexe contenant une portion de chaux non combinée. En traitant par l'eau, cette chaux se dissout, de sorte que le chlorure de chaux liquide contient lui-même un peu de chaux en solution; celle-ci n'est point sans danger sur la fibre, puisqu'elle se trouve en présence d'un oxydant et par conséquent dans les meilleures conditions pour donner de l'oxycellulose. Cross et Bevan (*Cellulose*) prétendent même que dans le chlorure liquide cette chaux serait dans un état d'oxydation particulier, augmentant ainsi son action.

Dans ces conditions, le chlorure de chaux ne doit être employé qu'avec beaucoup de soin et en solutions très étendues.

En résumé, un bain à 0°,6 pendant douze heures, à la température de 20°, est sans action sur la fibre.

A la concentration de 3°, la durée ne doit pas dépasser trois heures.

4° *Eau oxygénée.* — L'eau oxygénée très concentrée attaque rapidement la cellulose; il faut la ramener à 50 °/₀ pour que la résistance soit conservée.

En diminuant la concentration, on obtient des liqueurs parfaitement employables et donnant même d'excellents résultats. Le prix de cet agent a empêché son emploi de se répandre.

5° *Hypochlorite de soude.* — En traitant le chlorure de chaux, soit par le carbonate de soude, soit par le sulfate, soit même par la soude caustique, il se produit de l'hypochlorite de soude.

On peut faire sur ce produit à peu près les mêmes observations que sur le chlorure de chaux; il a cependant sur lui le grand avantage de pouvoir se préparer sur place au moment même de son emploi, de là la possibilité d'avoir un produit à peu près neutre, c'est-à-dire dans les meilleures conditions pour obtenir de bons résultats.

De plus, la soude libre ne jouissant pas du pouvoir de se peroxyder dans la réaction de fabrication, les dangers provenant de la base libre sont beaucoup moins grands.

Il s'ensuit que l'emploi de l'hypochlorite de soude est à conseiller toutes les fois que les articles à traiter seront d'un prix élevé, rapportant par cela même davantage au blanchisseur.

Au sujet des hypochlorites, il est intéressant de remarquer que le pouvoir blanchissant est considérablement ralenti par la présence d'une base libre, et que ce qui fait que le chlorure de chaux blanchit plus vite que le chlorure de soude, c'est justement parce que le premier ne peut contenir qu'une très petite quantité de chaux (la chaux étant peu soluble), tandis que la quantité de soude libre du chlorure de soude peut être pour ainsi dire illimitée.

5° *Chlorozone.* — Le chlorozone, inventé par M. Brochoki, est un chlorure de soude préparé en saturant une solution de soude caustique par un courant de gaz éthéré peroxydé d'une façon particulière. C'est probablement un hypochlorite sodique plus ou moins chargé de peroxyde chlorique et de quelques bases oxydes (Wills).

Les réactions chimiques produites par ce corps sont identiques à celles de l'hypochlorite de soude; son emploi est commode, son prix seul rend son usage peu répandu.

6° *Hypochlorite de potasse.* — Propriétés analogues à l'hypochlorite de soude.

Hypochlorite de magnésie. — Sa trop facile décomposition le rend pratiquement inemployable.

Hypochlorite de zinc. — Attaque la fibre.

7° *Décoloration par l'électrolyse.* — Depuis quelques années, on a proposé l'emploi d'une solution électrolytique provenant de la décomposition d'une solution de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium (Voy. Dubosc, *Blanchiment et blanchissage par l'électrolyse*, Paris, 1891; *Revue générale*, 1898). Le principe est le suivant :

Le chlorure de magnésium est décomposé dans un électrolyseur convenable en même temps que l'eau qui le tient en solution. Le chlore provenant du chlorure, l'oxygène provenant de l'eau se réunissent sous l'action du courant au pôle positif et forment ainsi un composé instable, donc très décolorant. Le magnésium va au pôle négatif, décompose l'eau et donne de la magnésie; l'hydrogène se dégage.

Si l'on place dans ce liquide des matières textiles, l'oxygène du composé chloré se dégage et oxyde la matière colorante. Le chlore se combine avec l'hydrogène, forme de l'acide chlorhydrique, qui transforme à son tour la magnésie en chlorure de magnésium, lequel peut être soumis à une nouvelle action du courant.

Cette solution absolument neutre est sans action sur la cellulose; la seule base qui peut se trouver libre est la magnésie qui n'attaque pas les fibres; quant au chlore, celui-ci n'étant produit que peu à peu et transformé au fur et à mesure de sa production en acide chlorhy-

Digitized by Google

drique, il n'a pas le temps d'agir. Enfin l'oxygène lui-même n'est aussi produit qu'en très petite quantité et absorbé au fur et à mesure de sa production.

Au point de vue théorique, l'emploi de la solution électrolytique semble être absolument judicieux et scientifiquement parfait.

Au point de vue économique, le prix du chlorure de magnésium a empêché ce procédé de se répandre. Il faudrait en effet, pour que ce procédé fût pratique, que la même solution puisse servir plusieurs fois; or les tissus de lin, avant d'être mis au chlore, vont sur les prés où ils se souillent infailliblement de boue et autres malpropretés, en sorte qu'au bout de très peu de temps les solutions sont tellement malpropres qu'elles deviennent inemployables.

Je ne m'arrête pas sur les appareils électrolyseurs, tous les renseignements, ainsi que la description des appareils ayant été donnés dans la *Revue générale* en 1897.

En résumé, on appliquera le chlorure de chaux pour tous les tissus grossiers. Les tissus fins devront être traités soit par l'hypochlorite de soude, soit par le chlorozone. Quant à la solution électrolytique, elle est susceptible de rendre de grands services pour le blanchiment des tissus, mais seulement dans les derniers bains, c'est-à-dire quand ceux-ci ne seront plus salis par les tissus et qu'ils pourront alors servir plusieurs fois.

Action du soleil sur les bains de chlore. — L'action de la chaleur, à la température de 65 à 80°, modifie le chlorure de chaux, de telle sorte qu'un tissu plongé à cette température est infailliblement brûlé. La réaction est fort complexe; cependant il est certain qu'il faut attribuer à un dégagement de gaz chlore l'action nocive de la solution.

L'insolation des bains d'hypochlorite les transforme fort rapidement en bains de chlorite, reconnaissable à la couleur jaune que donnent aux bains de chlorite les acides faibles. Le bain insolé est doué d'un pouvoir décolorant très énergique : il décolore l'indigo même en présence de l'acide arsénieux, mais aussi il attaque énergiquement la cellulose. On doit donc, dans les blanchisseries, protéger des rayons du soleil les bassins dans lesquels les tissus imprégnés de chlore séjournent.

Quant aux cuves et bassins employés pour le passage des tissus en chlore, ils sont tellement connus qu'il est inutile d'en parler.

Bains acides après les bains de chlore. — Lorsque les tissus ont séjourné plus ou moins longtemps dans les bains de chlore, ils sont fortement lavés, puis mis en bains acides.

Le but du lavage est non seulement de débarrasser la fibre de l'excès de chlore, mais encore d'enlever toutes les impuretés et de dissoudre les produits transportés par le chlore. Bien qu'il existe des modèles de machines à laver très perfectionnés, ces lavages ne sont jamais parfaits, de là la nécessité de traiter ensuite les tissus par des bains acides.

Afin de déterminer le choix de l'acide à employer, nous étudierons d'abord l'action des acides sur le chlorure de chaux.

On admettait, avant Kolb, que le chlorure de chaux au contact des acides dégageait du chlore.

On supposait qu'un équivalent d'acide mettait en liberté de l'acide hypochloreux

$$CaO,ClO + SO^4H = ClO + CaOSO^3,$$

puis que l'acide hypochloreux réagissait sur le chlorure de calcium du chlorure, le transformait en chaux, sur laquelle réagissait ensuite le deuxième équivalent d'acide sulfurique

$$ClO + CaCl + SO^4H = CaO,SO^3 + 3Cl + HO.$$

Or, Kolb ayant démontré que l'acide hypochloreux est sans action sur le chlorure de calcium, ces explications étaient nécessairement inexactes.

En fait, il n'y a pas toujours dégagement de chlore, mais bien souvent d'acide hypochloreux.

L'acide carbonique, par exemple, réagit suivant la formule:

$$CaOClO + CaCl + 2CO^2 = CO^2 + CaO,CO^2 + ClO + CaCl.$$

Il donne donc lieu à un dégagement d'acide hypochloreux et non de chlore. Cette réaction est des plus importantes: elle explique parfaitement l'utilité du «moulinage», procédé employé maintenant universellement et dans lequel les tissus, au lieu de rester toujours baignés dans le liquide, sont constamment remués à l'air et passent d'un bassin dans un autre.

L'acide carbonique de l'air, en réagissant sur l'hypochlorite qui imprègne les tissus, dégage l'acide hypochloreux qui blanchit sans attaquer la cellulose, que le chlore aurait attaqué.

L'acide sulfurique très étendu dégage de l'acide hypochloreux.

L'acide chlorhydrique, au contraire, donne lieu à une production de chlore, car il réagit sur l'acide hypochloreux

$$ClO + HCl = HO + 2Cl.$$

Tous les acides facilement oxydables dégagent du chlore.

Si l'on tient compte de ce que nous avons dit que le chlore attaquait la cellulose, tandis que l'acide hypochloreux la laissait intacte, il est facile de choisir l'acide à employer après les passages au chlore; on ne se servira que d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique réagira sur toutes les traces d'hypochlorite non décomposé, mettra l'acide hypochloreux en liberté et terminera ainsi l'action blanchissante, tout en empêchant les réactions secondaires qui pourraient, dans les opérations ultérieures, attaquer la cellulose; il

Digitized by Google

aide à la dissolution des matières modifiées par le chlore; enfin il attaque lui-même, légèrement il est vrai, la matière colorante.

Il a été de tout temps remarqué qu'un tissu blanchi, sortant du chlore, même lorsqu'il a été parfaitement lavé, n'a jamais une teinte aussi agréable à l'œil que si la dernière opération avait été un bain acide.

Le passage en acide peut se faire soit dans les bassins en bois dans lesquels les tissus séjournent, soit dans des clapots que les toiles ne font que traverser.

L'acide oxalique, bien que dégageant du chlore au contact des hypochlorites, est cependant encore employé, lorsqu'il s'agit de blanchir des tissus portant des parties en couleur qui seraient déteintes par l'acide sulfurique.

En n'employant que des bains très légers, on ne peut avoir d'accidents.

L'acide oxalique est encore d'un grand secours pour le blanchisseur pour aviver la nuance des tissus qui se sont souillés de boue sur les prés ou qui ont été tachés de rouille dans le cours du blanchiment. Lorsque les eaux de la blanchisserie sont très ferrugineuses, il est indispensable de terminer les opérations par un bain léger d'acide oxalique dans lequel on laisse séjourner les tissus 20 à 30 minutes.

Lavage après acide. — Il est indispensable que les tissus soient parfaitement lavés après les bains acides, soit qu'ils doivent être ensuite séchés, soit qu'ils aient d'autres opérations à subir.

Nous avons vu en effet que les acides concentrés attaquent la cellulose, en sorte que la dessiccation d'un tissu, en concentrant l'acide, peut brûler le tissu.

Dans les opérations ultérieures, si les tissus restent à l'air ou s'ils pénètrent imprégnés d'acide dans les bains trop chauds, des accidents analogues peuvent se produire, toujours aux dépens de la solidité.

Lessives après les bains de chlore. — Nous avons vu, par les expériences citées plus haut pour montrer l'action du chlore sur les matières colorantes, l'utilité de faire suivre les passages au chlore de lessivages jusqu'à la disparition complète des impuretés; il en résulte que l'ensemble des opérations nécessaires pour blanchir un tissu peut se diviser en trois ou quatre séries de lessivages, séparés par des séjours sur le pré, la dernière opération étant toujours un bain de chlore.

Les lessivages qui suivent les séjours sur le pré produisent exactement le même effet que la lessive qui suit le bain de chlore.

Malheureusement, la pratique a fait constater qu'un tissu ayant déjà subi le chlore devient beaucoup plus sensible aux lessives alcalines qu'un tissu n'ayant jamais été chloré.

De là la nécessité de n'employer après chlore que des lessives absolument anodines; le fait est facilement explicable.

Nous savons que l'attaque de la cellulose par le chlore donne lieu à la production de deux composés; l'un, l'oxycellulose, est absolument insoluble; l'autre, la glycocellulose, se dissout au contraire facilement dans les alcalis qu'il colore en jaune clair. Or le séjour dans les bains de chlore, aussi légers soient-ils, n'est jamais sans attaquer quelque peu la cellulose; cette attaque est presque insensible, mais elle existe pourtant; il suffit pour s'en rendre compte de teindre avant et après chlore deux échantillons d'un même tissu en bleu méthylène.

Cette attaque, étant insensible, n'est guère visible de prime abord, mais elle s'accentue lorsque, les tissus ayant été lessivés, la glycocellulose formée s'est dissoute dans la lessive.

En sorte que l'on ne doit employer après chlore pour le lessivage que du carbonate de soude neutre ou très peu caustique; l'opération s'effectue dans des cuves en tôle ou en bois et à l'air libre.

Savonnages. — Entre les divers lessivages et les séjours sur le pré, les tissus sont savonnés.

Le but du savonnage, lorsque les tissus sont déjà blancs, n'est plus tant, comme avant le chlore, de contribuer à la dissolution des matières colorantes et à la saponification des oxydes, que d'enlever les malpropretés amenées par le séjour sur le pré et d'ouvrir le fil pour qu'il absorbe plus facilement soit les matières chimiques, soit les drogues.

Enfin, le savonnage fait pénétrer dans la fibre une certaine quantité des acides gras de savon, et lui rend ainsi mécaniquement ce qui est nécessaire pour donner au fil cette souplesse que le lin possédait avant blanchiment par la présence d'adipocelluloses particulières.

Les machines employées pour le savonnage sont nombreuses et connues; nous ne ferons que les rappeler.

Les Irlandais se servent de « rubboards ». Les toiles imprégnées de savon passent entre deux plateaux cannelés, munis d'un mouvement de va-et-vient. Cette machine fait en définitive l'office de la main dans les savonnages des ménages. En dehors du peu de débit de ces machines, on leur reproche d'allonger les tissus.

Pour les tissus extrêmement légers, linons, tulles et dentelles, on se sert de la fouleuse. Les tissus placés dans un baquet mobile autour de son axe reçoivent les chocs de 4 pilons que des cames soulèvent alternativement. Le savon qui imprègne les tissus les pénètre ainsi d'une façon complète, en produisant son maximum d'effet.

La machine le plus en vogue est un simple clapot dans lequel les pièces de toile ne sont pas liées entre elles, mais dans lequel les deux chefs d'une même pièce sont reliés entre eux en formant ainsi un ruban sans fin. Le tissu, en tombant dans le liquide qui remplit un bassin inférieur, s'imprègne de savon et s'exprime ensuite entre les rouleaux.

Digitized by Google

On a essayé d'augmenter les qualités de cette machine en la munissant de brosses qui, par leur friction sur les toiles, font pénétrer davantage le savon : ce mode de construction a été abandonné, le frottement des brosses ayant le grand inconvénient de faire pelucher les tissus.

Emploi du savon pour imprégner les tissus qui doivent séjourner sur le pré. — Certains blanchisseurs ont l'habitude d'imprégner les tissus, avant de les mettre sur le pré, d'une solution de savon et de soude caustique. Il en résulte que l'oxydation devient extrêmement rapide et que l'action du pré est de beaucoup augmentée sans danger aucun pour la fibre.

Les réactions qui se produisent sont d'autant plus curieuses que l'on sait qu'il suffit qu'un tissu imprégné de soude caustique reste à l'air pour qu'il soit infailliblement brûlé; ce qui se passe est fort difficile à expliquer, et l'on ne peut faire actuellement que des suppositions. On peut admettre d'abord que le savon, formant sur la cellulose un véritable vernis, l'isole de l'air et rend par conséquent sans danger l'action de la soude caustique. On peut encore supposer que le savon, jouant le rôle d'acide gras, se porte sur la cellulose pour former un éther sur lequel la soude caustique serait sans action. Quoi qu'il en soit, le fait brutal est certain : des tissus imprégnés de soude caustique et de savon peuvent séjourner sans danger sur le pré.

Nous venons de résumer toutes les opérations du blanchiment du lin ; le lecteur comprendra facilement que le nombre des opérations nécessaires pour blanchir une toile, leur variété, leur durée, le soin qu'elles exigent, la science qu'il faut montrer pour discerner exactement le genre et l'opportunité des traitements à donner, font du blanchiment l'une des industries les plus difficiles qui existent, et l'une de celles où l'on ne doit jamais se croire devenu un maître, mais où l'on doit se tenir prêt à toujours apprendre.

(Fin.)

MACHINE POUR MERCERISER LE FIL EN ÉCHEVEAUX

(Construite par M. Chr. Hanft, à Hannovre.)

La machine se compose essentiellement de deux cylindres à hélices ou ailettes, A et B (fig. 51), qui sont maintenus au moyen des traverses C et D à une certaine distance l'un de l'autre, distance qu'on peut régler à volonté, suivant la longueur des écheveaux à merceriser. Les cylindres A et B sont maintenus et mis en mouvement par des roues dentées ou par de petits tambours cannelés EFGH et E, F, G, H (fig. 50 et 51). Aux deux extrémités C et D, la

Fig. 50.

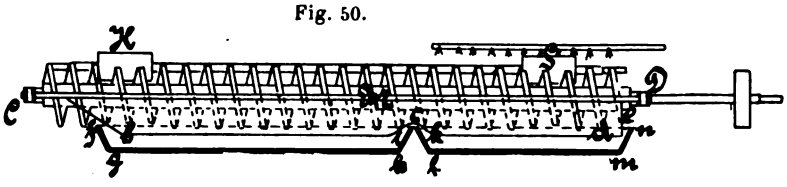


Fig. 52.

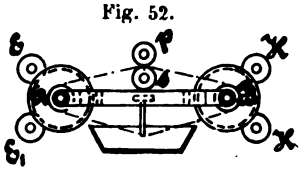
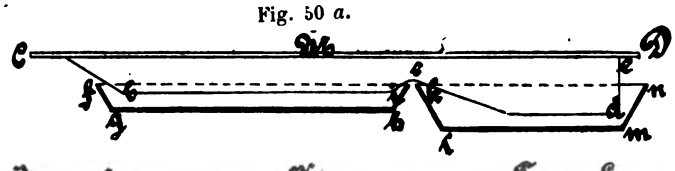


Fig. 50 *a*.



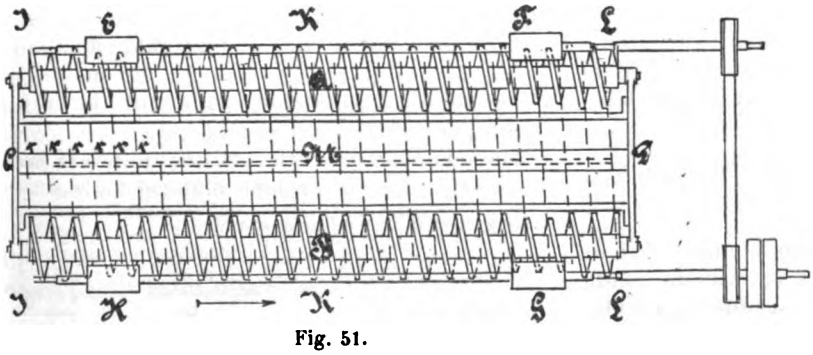


Fig. 51.

machine est entièrement libre pour permettre l'introduction et la sortie des écheveaux.

Les écheveaux sont introduits à l'état humide sur le pas de vis des ailettes, qui les entraînent dans leur mouvement, en changeant constamment leurs points de contact avec les cylindres A et B, et les amènent finalement, après une course lente, en D. Entre les points J et K, les écheveaux sont arrosés de soude caustique, entre K et L avec de l'eau. Les organes moteurs EFGH sont disposés de telle façon qu'ils ne touchent pas les écheveaux *x*

Digitized by Google

quand ceux-ci passent au-dessous d'eux dans la direction de la flèche.

Pour éviter l'arrosage à la soude caustique et l'eau, on emploie avec avantage le dispositif suivant parallèlement à la traverse M (qui relie C à D), et au-dessous de celle-ci se trouve un rail-guide *a b c d e* (fig. 51) sur lequel glissent les écheveaux. Les écheveaux, introduits en C, librement et sans tension, glissent sur le plan incliné *a b* (fig. 51) et prennent la position indiquée dans la figure 51. Sous la partie du rail comprise entre *b* et *c* (fig. 51) se trouve une cuvette longue *f g h i* remplie de soude caustique, et sous la partie *c d* une cuvette *k l m n* remplie d'eau.

Au point *c* on peut établir un cylindre hélicoïdal compresseur destiné à éliminer des écheveaux l'excès de soude caustique; ou bien on dispose (*s p*, fig. 52) une paire de rouleaux compresseurs. Cet appareil permet de traiter sans interruption de grandes quantités de coton et évite tout contact des mains avec la soude caustique. L'imprégnation à la soude caustique se fait d'une façon très régulière, grâce au mouvement de rotation des écheveaux et au rail-guide qui fait pénétrer énergiquement le liquide dans la fibre.

Le peu de soude caustique nécessaire pour remplir la cuvette plate *f g h i* constitue également un avantage de l'appareil.

Enfin, on peut l'employer pour imprégner le coton de liquides de différentes sortes.

On peut disposer l'appareil d'une façon différente : les cylindres A et B, par exemple, n'auront que 14 tours d'ailettes et leur éloignement sera tel que les écheveaux soient introduits sans tension dans la soude caustique. On arrivera ainsi à une pénétration très régulière de la fibre. La tension au moyen du rail-guide *c d e* ne se produit alors que pendant le lavage à l'eau; l'expérience a prouvé que la fibre imprégnée de soude caustique arrive à son maximum d'élasticité quand on lave à l'eau chaude.

NOUVELLES COULEURS

Écarlate solide Colombia 4B, violet Colombia R (*Actiengesellschaft*).

(*Éch. n°s 17, 18 et 21.*)

Ces nouveaux colorants teignent directement le coton sur bain de sulfate de soude et de savon.

L'écarlate à 4 % donne un rouge vif résistant bien au chlore. Le violet Colombia est un violet à nuance rougeâtre; il est surtout intéressant dans les nuances moyennes, 1/4 à 1/2 % par exemple.

L'association des deux colorants fournit de beaux tons grenats, comme le montre l'échantillon n° 18 teint avec :

3 % écarlate solide Colombia 4B.
1 % violet Colombia R.

Ces couleurs conviennent aussi aux tissus mélangés coton-soie et coton-laine; dans ce dernier cas, on supprime le savon du bain de teinture.

Violet triazol B (*Oehler*).

(*Éch. n° 22.*)

Il donne en teinture un violet bleuâtre. Il faut teindre sur soude (5 %) et sulfate de soude (10 %); l'addition de savon est plutôt nuisible.

La nuance ne dégorge pas à l'eau; elle bleuit un peu par le savon, sans perdre beaucoup; les acides la bleuissent aussi; elle rougit au contraire par la chaleur.

Le sulfate de cuivre la transforme en un bleu rougeâtre pur, très solide à la lumière et au savon.

Pour ronger le violet triazol, il faut la poudre de zinc et le bisulfite, le sel d'étain est insuffisant.

La soie, dans les tissus coton-soie, ne se teint presque pas. Le violet n'a pas d'intérêt pour les mélanges coton-laine ni pour le rediazotage ou copulation avec diazo.

Vert noir diamine N (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Éch. n°s 19 et 20.*)

Ce vert est particulièrement intéressant pour les nuances foncées. Ses propriétés sont les mêmes que celles du vert diamine B, dont toutefois il n'a pas la vivacité.

Il teint indistinctement les différentes fibres et se laisse ronger au sel d'étain ou à la poudre de zinc.

Le coton se teint sur bain de sulfate de soude (10 à 20 %); les mélanges soie-coton sur bain de sulfate de soude (10 %), phosphate de soude (3 %) et savon (3 %); et enfin les mélanges laine-coton sur sulfate de soude seul (40 gr. au litre).

Les échantillons n°s 19 et 20 ont été teints avec 15 et 20 % et ensuite rongés blanc et couleurs.

Délayer et faire bouillir ensemble :

	Rongeant pour enlevage blanc.	Rongeant pour enlevage coloré.
Amidon de blé	30	120
Acétate d'étain 18° B	255	400
Dextrine blanche	100	160
Et ajouter :		
Ac. citrique	30	20
Ajouter ensuite :		
Sel d'étain, et, à froid :	220	240
Acétate de soude	»	60
Ferrocyanure	90	»
Eau	75	»
Gomme 1/1	200	»

Digitized by Google

	Rongeants colorés.	
	Isiramine G 100 gr.	Thioflavine T 60 gr.
Ac. acétique 6° B.....	200	180
Gomme 1/1.....	60	»
Tannin acétique 1/1.....	240	300
Rongeant au sel d'étain.....	400	400
Éthyltartrique.....	»	60

BLEU PÉRI POUR LAINE B (*Cassella et Manuf. Lyon.*). (*Éch. n°s 23 et 24.*)

Ce bleu offre un intérêt spécial pour la teinture de la laine. En combinaison avec le vert cyanol B, il fournit des nuances corsées.

La teinture s'effectue sur bain de sulfate et de bisulfate de soude.

REVUE DES JOURNAUX

ACIDE BROMHYDRIQUE (Action de l') sur les hydrates de carbone, par **H. J. FENTON** et **MILDRED GOSTLING** (*Chem. Soc. Proc.*, 1901, **3**) (1).

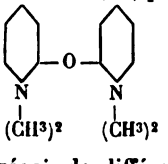
Il fut montré antérieurement par les auteurs (*Trans.*, 1898, **73**, p. 554, et 1899, **75**, p. 423) qu'on obtenait la bromméthylfurfuraldéhyde par l'action de l'acide bromhydrique sur le lévulose, la sorbose, l'inuline ou le sucre de canne, et il fut montré que la formation de cette substance est typique pour les kétohexoses ou les substances qui les engendrent par hydrolyse. Les expériences ont maintenant été étendues : on a employé une température plus élevée et du chloroforme comme dissolvant. Dans ces conditions, toutes les formes de cellulose donnent de grandes quantités de bromméthylfurfuraldéhyde et les résultats semblent prouver d'une façon concluante que la cellulose doit contenir un groupement ou chaîne semblable à celui de la lévulose. On a donné également un compte rendu relatif à la façon dont se comportent divers autres hydrates de carbone dans des conditions semblables.

OXYDE DE DIMÉTHYLANILINE (Nouvelles observations relatives à l'), par **Eug. BAMBERGER** et **P. LEYDEN** (*Ber.*, **34**, p. 12).

Les auteurs ont constaté que l'oxyde de diméthylaniline a une tendance accentuée à transformer son atome d'azote pentavalent en atome trivalent : soit à l'état dissous, soit à l'état sec, son chlorhydrate subit de profondes modifications et les auteurs ont reconnu les produits de décomposition suivants : *diméthylaniline, bis-diméthylaniline, diméthylamino-o.-phénolanhydride, monométhylaniline, aniline, formaldéhyde, acide formique, tétraméthyldiaminodiphénylméthane, tétraméthylbenzidine, ortho* et *paradiméthylaminophénol, paraaminophénol, hydroquinone.* Puis : un corps cristallisé fusible à 135°, soluble soit dans les acides minéraux, soit dans les lessives alcalines ; un corps à propriétés légèrement acides fusible à 157°, et sur la constitution desquels les auteurs, par suite de leur faible présence, ne sont pas encore fixés. — Enfin des résines et des matières colorantes.

La formation de ces différents corps est due à l'hydrolyse, et en particulier à l'action de l'oxygène mis en liberté par la désoxydation suivante :

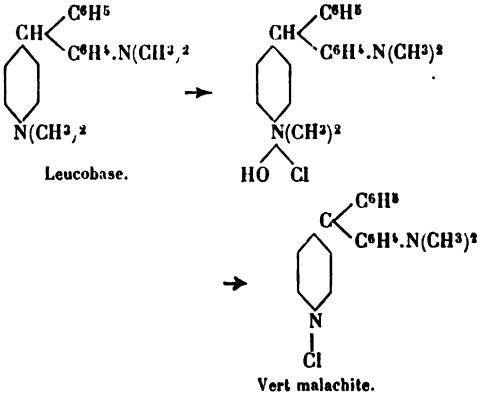
$2[C^6H^5.N(CH^3)^2.O] = C^6H^{20}N^2O + O$, probablement :



Cet oxygène peut réagir de différentes façons : tel quel, ou bien, après sa transmutation, en présence d'un groupe méthyle issu de la diméthylaniline, à l'état de formaldéhyde.

Les auteurs vont même plus loin ; ils ont, en effet, non seulement constaté la présence de formaldéhyde, mais aussi celle d'acide formique produit par oxydation de celle-là, acide qui, d'après eux, exerce une action spéciale, ce qui permet d'expliquer la formation d'hydroquinone.

Enfin, à l'occasion de son interprétation du rôle de la formaldéhyde, M. Bamberger émet l'avis que l'oxyde de diméthylaniline prend naissance, en qualité de produit intermédiaire, dans la préparation du violet méthyle. Il émet en outre l'hypothèse, et se réserve de l'analyser ultérieurement, que dans l'oxydation de leucobases tertiaires il y a d'abord formation de sels d'amine-oxydes qui s'anhydrisent en colorants selon le schéma suivant :



M.-A. D.

TRIOXYFLAVONE 1.3.3', par **St. v. KOSTANECKI** et **I. STENERMANN** (*Ber.*, **34**, p. 109).

Les auteurs, en faisant réagir l'éther *m.*-éthoxybenzoéthylique sur l'éther phloracétophénonetriméthylique en présence de sodium métallique, ont obtenu une β-dicétone, qui, chauffée avec de l'acide iodhydrique, se condense, par perte de groupes méthyle et fermeture de l'anneau, en **1 3.3'** trioxyflavone. Ce corps est soluble dans l'alcool, solution que le chlorure ferrique fait passer au rouge ; il est soluble dans la soude avec une coloration jaune clair ; il fond à 299° ; il ne teint pas le coton. — Son dérivé triacétylé cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 165-166°.

M.-A. D.

NOIRS AU SULFURE (Les), par **A. E. SUNDERLAND** (*J. of the Soc. of Dyers and Colourist*, 1901, p. 3) ; cet article a reçu le prix Ripley, de 250 fr.

L'introduction de ce travail et les considérations théoriques qui lui font suite rappellent les lignes

(1) Résumé de la communication des auteurs lue en séance le 7 février 1901.

Digitized by Google

déjà publiées dans la *Revue générale des matières colorantes* par M. Jaek (1899, p. 413; 1900, p. 2).

Les « noirs au sulfure » sur le marché sont à présent : Les *noirs immédiats V, G, FF extra* (Cassella), les *noirs katigènes SW, TB, TG* (Bayer), le *noir anthraquinone* (Badische), le *noir Saint-Denis* (Soc. Saint-Denis), le *noir Vidal M* (Soc. Vidal Co), le *noir dichroïne*, les *noir amidazol* et *noir pour teinture croisée* (Read Holliday), les *noirs solides de Clayton* (Clayton Aniline Co), le *noir éclipse* (Geigy), le *noir carbide* (Soc. chim. Bâle), le *noir thiogène* (Nœtzel), le *noir sulfanile* (Kalle), les *noirs sulfogènes* (Leonhardt). Ces produits ont été examinés pour déterminer l'état de réduction ou non du colorant, etc. On a opéré par la méthode recommandée par MM. Richardson et Aykroyd pour l'analyse du cachou de Laval (1). On dissout 2 gr. 5 de couleur dans 250 c.c. d'eau ; on ajoute une solution ammoniacale de chlorure de zinc qui précipite les sulfures, polysulfures et la matière colorante. La liqueur filtrée est diluée à 500 c.c. et on y recherche et dose les sulfates, thiosulfates, carbonates et hydrates alcalins. L'auteur a obtenu les résultats suivants (2).

	Noir immédiat FF extra.	Noir Saint-Denis.	Noir pour teinture croisée.	Noir dichroïne.	Noir Vidal M.	Noir thiogène.	Noir sulfanile.
Sulfures.....	»	14,72	1,92	2,30	»	11,52	»
Thiosulfate.....	6,4 %	1,92 %	4,74	5,4	12,16	4,16	3,68 %
Sulfate (1).....	3,6	0,8	3,84	»	4,3	1,2	2,4 %

Pendant les essais, on a fait les observations suivantes :

1° Le *noir immédiat* se précipite rapidement, donne un précipité granuleux et une solution incolore.

2° Le *noir Saint-Denis* est très difficile à précipiter, le précipité est colloïdal et contient beaucoup de soufre. Le filtrat est pourpre sale, vire au bleu par les acides sans se précipiter et s'oxyde lentement en solution bleu intense.

3° Le *noir dichroïne* donne une solution violet bleu qui devient plus rouge par les acides.

4° Le *noir Vidal M* donne une liqueur bleue, que les acides rendent incolore. Cette liqueur est un bon indicateur pour l'ammoniaque et montre l'alcalinité de ce dernier quand le tournesol reste rouge.

5° Le *noir thiogène* donne les mêmes réactions que le noir Saint-Denis.

Les essais précédents indiquent la qualité des diverses couleurs. Les noirs Vidal M et immédiat FF représentent un type : les *noirs au thiosulfate* (2) (*thiosulphate Blacks*) ; tandis que les noirs Saint-Denis et thiogène représentent une autre classe : les noirs au sulfure proprement dits (*sulphide Blacks proper*).

Si l'on mélange les résidus des couleurs (après la destruction des sulfures et thiosulfates) avec de la soude caustique et essaye de teindre avec les solutions obtenues, les noirs Saint-Denis et thiogène donnent des nuances nourries, les autres teintent à peine le coton. Les mêmes essais de teinture en présence de sulfure ou de thiosulfate de sodium donnent des résultats identiques, à l'exception des noirs Vidal et immédiat qui donnent aussi des nuances intenses.

La méthode de teinture des noirs au sulfure varie peu avec les diverses couleurs ; les principales conditions à noter sont :

1° La quantité de liqueur dans le bain ;
2° La pénétration complète de la marchandise ;
3° L'absence d'accessoires en cuivre ;
4° Exposition des tissus à l'air, aussi courte que possible.

Le coton brut se teint dans les cuves ordinaires, en prenant la précaution de le maintenir submergé.

Dans le même but on a recommandé pour les filés l'usage de tiges en fer recourbées : ; la teinture peut s'effectuer d'une manière continue. Pour les articles de bonneterie, on peut employer le dispositif que recommande la maison Cassella pour les filés.

Pour la teinture en chaîne, on peut se servir des machines ordinaires, modifiées si nécessaire pour remplir les exigences suivantes : 1° Pas trop de liqueur : 2-3 k. de chaîne pour 10 l. de liqueur. 2° L'exposition de la chaîne à l'air pendant la teinture doit être aussi courte que possible. On peut par exemple placer les rouleaux supérieurs des machines ordinaires sous la surface du bain de teinture. La principale dépense est celle des rouleaux exprimeurs ; Cassella et Cie ont indiqué un dispositif très économique.

Il n'y a guère qu'environ une année que l'on essaye l'emploi de ces noirs pour la teinture des pièces, sans que d'ailleurs les succès obtenus aient amené leur application sur une grande échelle. On peut employer pour ce genre de teinture le foulard ou le jigger. On recommandait d'abord les dispositifs qui permettent l'immersion des tissus pendant toute la teinture. MM. Hölken et Cie ont breveté un appareil basé sur ce principe (3). Mais on a aujourd'hui sur le marché des noirs qui peuvent se teindre sur le jigger ordinaire sans précautions spéciales (noir Vidal et noir solide de Clayton).

Dans tous les cas, si l'on veut des teintures solides au frottement, le lavage doit être continué jusqu'à ce que les eaux de lavage soient tout à fait claires.

Les tableaux suivants donnent les quantités de drogues employées pour la teinture des différents noirs :

(1) Il est regrettable que les dosages des *sulfites* n'aient pas été effectués.

(2) Nous ne recommandons pas cette dénomination de *noirs au thiosulfate* tirée de la présence, sans doute accidentelle ou accessoire, de thiosulfate dans la couleur, et nous préférons réserver ce terme pour les noirs dont la préparation exige essentiellement du thiosulfate comme agent de sulfuration.

(1) *J. Chem. Ind.*, 1896, p. 328.

(2) Ces résultats, en particulier la teneur en sulfure, sont contredits dans une note lue devant la *Soc. of Dyers and Colourist* dans la séance du 23 janvier sur l'*Analyse des couleurs soufrées*, par le Dr Meyenberg, note que nous reproduirons prochainement.

(3) Voir *R. G. M. C.*, 3, p. 409.

Digitized by Google

Premier bain.

	Carbonate de soude calc.	Sel.	Sulfure de sodium.	Couleur.	
Noir immédiat FF.....	1/2 k.	4 k.	2 k.	2 k.	Pour 100 lit. de bain.
— katigène SW, TG...	8 °/₀	50 °/₀	20 °/₀	20 °/₀	Sur la marchandise.
— Vidal M.....	11 k.	3 k.	»	2 k. 1/2	Pour 100 lit.
— anthraquinone.....	5 °/₀	200 °/₀	5 °/₀	2 °/₀	Sur le coton.
— Saint-Denis.....	»	200 °/₀	»	25 °/₀	Id.
— amidazol.....	»	50 °/₀	2 °/₀	15 °/₀	Id.
— solide de Clayton..	10 °/₀	100 °/₀	14 °/₀	7 °/₀	Id.
— éclipse.....	»	200 °/₀	»	20 °/₀	Id.
— carbide.....	»	200 °/₀	5 °/₀	25 °/₀	Id.
— thiogène.....	5 °/₀	5 °/₀	5 °/₀	3 °/₀	Id.

Bain continu.

	Carbonate de soude.	Sel.	Sulfure de sodium.	Couleur.	Fixage.
Noir immédiat FF.....	»	1-2 °/₀	3-4 °/₀	9-11 °/₀	
— katigène SW, TG...	3-4 °/₀	10 °/₀	8-10 °/₀	10-15 °/₀	2 °/₀ $CuSO^4$, 2 °/₀ $Na^2Cr^2O^7$, 3 °/₀ ac. acétique.
— Vidal M.....	2 °/₀	3 °/₀	»	8 °/₀	Id.
— antraquinone.....	»	1/3-1/2 des quantités premières.			4 °/₀ $N^2Cr^2O^7$, 5 °/₀ H^2SO^4.
— Saint-Denis.....	»	1/2	—	—	Id.
— amidazol.....	»	1/3-1/2	—	—	5 °/₀ $CuSO^4$, 3 °/₀ ac. acétique.
— solide de Clayton..	»	1/2	—	—	2 °/₀ $CuSO^4$, 2 °/₀ $Na^2Cr^2O^7$, 3 °/₀ ac. acétique.
— éclipse.....	»	8-10 °/₀	»	8-10 °/₀	1 °/₀ $CuSO^4$, 3 °/₀ $Na^2Cr^2O^7$.
— carbide.....	»	1/2-1/3 quantités originales.			
— Thiogène.....	»	1/3	—		1 °/₀ soude caustique.

Pour le coton mercerisé, la moitié aux deux tiers des quantités suffisent pour le premier bain seulement.

Après le fixage, la marchandise doit être lavée jusqu'à neutralité.

On la passe quelquefois dans une solution diluée de soude caustique qui rend aussi le tissu plus doux au toucher.

Il est très difficile de teindre en nuances plus foncées la marchandise déjà teinte avec les couleurs au sulfure et fixée, et il est préférable, si nécessaire, de surteindre avec les couleurs directes ordinaires.

Quelquefois, dans la teinture continue des pièces mercerisées, les lisières ne sont pas aussi foncées que la pièce elle-même, ce qui est dû à une pénétration irrégulière du bain; les couleurs qui présentent ce défaut renferment peu de sulfure et on y remédie facilement en ajoutant une petite quantité de ce produit au bain de teinture.

Il est, en général, difficile d'obtenir une nuance qui égale le noir d'aniline bleuâtre; on a essayé l'addition de bleu méthylène, mais presque toute cette couleur était enlevée pendant le lavage. On a aussi employé des couleurs directes comme le jaune solide diamine qui résiste à la réduction et à l'oxydation. Le procédé de teinture simultanée de noir et d'indigo en cuve donnera peut-être l'effet désiré (B. F. 295589).

Les noirs au sulfure se comportent comme le noir d'aniline à l'oxydation; comme ce dernier, ils sont beaucoup moins solides si on les oxyde (fixe) en l'absence de sels métalliques comme les sels de cuivre et les bichromates.

Les chaînes et les filés teints avec les noirs au sulfure ont reçu d'importantes applications pour la teinture croisée, mais l'usage du cuivre produit sur la laine un brun sale. MM. Hölken et Cie ont proposé d'employer les sels de zinc pour développer les noirs et éviter l'inconvénient précédent.

Mais l'emploi de solutions acides de sels de zinc ne conviendrait pas, les sels de zinc ne se combinant dans ces conditions que très imparfaitement avec les sulfures. Un meilleur moyen consiste à employer une solution de chlorure de zinc rendue alcaline par de la soude et additionnée d'un peu de peroxyde de sodium. On obtient ainsi de bons noirs. Il ne faut pas employer de l'ammoniaque pour rendre alcalin le chlorure de zinc, l'ammoniaque s'évapore, et laisse un précipité d'hydrate de zinc.

Les noirs au sulfure trouvent aussi des applications dans l'impression. On ajoute à la couleur d'impression un composé qui retient le noir en solution. Par exemple, on obtient un *gris* par impression du mélange suivant :

20 à 40 parties noir immédiat.
60 à 120 — bisulfite de soude ($d=1,35$). On laisse en repos 12 h., puis ajoute 100 parties d'eau, 570 d'épaississant à la british gum (1 partie gomme, 1 partie eau) et 150 parties à 300 parties d'acétate de chrome ($d=1,140$). (Voir aussi Léon Lefèvre *Traité des matières colorantes*, p. 1501.)

La Badische a breveté un procédé pour la teinture de la laine (pour 10 k., 300 l. d'eau, 0 k. 5 bisulfite de soude 38° B., 0 k. 02 sulfocyanate 3° B., 1 k. sel de Glauber, 0 k. 2 ac. sulfurique, 10 °/₀ noir immédiat, à l'ébullition). On n'obtient qu'un gris terne par cette méthode.

Les noirs au sulfure peuvent s'appliquer à toutes les fibres présentant la constitution des lignocelluloses : lin, chanvre, jute, ramie, se teignent comme le coton.

Si ce n'était la crainte de pertes par suite de l'affaiblissement de la fibre, ces couleurs auraient encore trouvé plus d'applications. La théorie qui trouve le plus de crédit est que cet affaiblissement est dû à la présence d'acide libre formé par décomposition de la couleur dans certaines conditions d'humidité et de chaleur.

Un échantillon teint avec du noir Saint-Denis et abandonné plusieurs semaines sans être fixé a été placé dans une solution basique de chromate de potassium; la solution, de jaune, devient orangée, montrant que l'alcali est absorbé par le noir ou que la décomposition subséquente à la teinture possède un caractère acide. Cependant l'échantillon était parfaitement neutre à la phénolphtaléine ou à l'orangé de méthyle.

Digitized by Google

Tous les fabricants déclarent que leur noir ne verdit pas, ne contient pas de soufre libre, et n'affaiblit pas la fibre.

Le *noir katigène*, le *noir éclipse*, le *noir immédiat FF* sont des couleurs de valeur égale. Le *noir Vidal M* et le *noir solide de Clayton* peuvent se teindre sans précautions spéciales.

Il est quelquefois nécessaire de caractériser les noirs au sulfure sur la fibre et de les différencier des noirs directs ou du noir d'aniline. La meilleure méthode consiste :

1° A faire bouillir l'échantillon dans une sol. d'hyposulfite de soude. Un noir direct est ainsi détruit; le noir d'aniline se trouve décoloré, mais reprend sa couleur par lavage.

2° Bouillir dans une sol. conc. de chlorure d'étain. Le noir d'aniline et le noir direct sont détruits; mais le noir au sulfure reprend sa couleur au lavage.

3° Ébullition dans une solution alcaline d'eau oxygénée.

La couleur au sulfure devient bleue, tandis que le noir d'aniline devient brunâtre.

4° On traite par de l'ac. sulfurique concentré.

Les noirs directs deviennent bleus, les noirs au sulfure bleu verdâtre, le noir d'aniline gris sale.

NOIRS SOLIDES DIRECTS (Nouveau procédé pour la teinture de) sur le coton (1), par M. **GREEN**.

De grands progrès viennent d'être réalisés dans la production des noirs solides teignant directement le coton par la Clayton Aniline Co. Cette Société possède des brevets pour la fabrication d'une nouvelle classe de colorants noirs qui, bien qu'ayant une certaine parenté avec les noirs « au sulfure », en diffèrent par plusieurs côtés, en particulier par la méthode de préparation. Ils sont produits par un procédé découvert par MM. A. G. Green et A. Meyenberg qui consiste à oxyder certaines paradiamines et paraminophénols en solution aqueuse, en présence de thiosulfate de sodium (2). On voit donc que ces couleurs qui, comme la primuline ou le bleu méthylène, renferment du soufre dans leur composition, ne peuvent pas être considérées comme des noirs « soufrés » ou « au sulfure » dans le sens ordinaire de ces mots. Non seulement elles se préparent sans faire usage de sulfure de sodium, mais on peut aussi les teindre sans faire usage de cette drogue, par un procédé breveté, l'action réductrice nécessaire étant obtenue au moyen de glucose et d'alcali. Par ce moyen, les désavantages et les dangers qui accompagnent l'usage des noirs « au sulfure » sont complètement évités et les noirs obtenus sont tout aussi solides. L'absence complète de soufre libre et de sulfures dans les nouvelles couleurs, combinée au procédé perfectionné de teinture, garantissent contre tout affaiblissement de la fibre de coton, qui a si sérieusement retardé le développement des applications des couleurs au sulfure. De plus, avec les nouvelles couleurs, on arrive à des teintures plus uniformes, sans aucune tendance à produire des surfaces bronzées, de façon que les précautions spéciales exigées pour les noirs au sulfure sont ici superflues, et enfin on peut employer des tuyaux à vapeur et des rouleaux en cuivre sans aucun inconvénient. Ces propriétés sont surtout précieuses pour la teinture des pièces, pour laquelle les couleurs au sulfure ont trouvé peu de faveur jusqu'ici. Ces nouvelles couleurs forment des substituts avantageux pour les *noirs d'oxydation* sur tissus de coton mercerisé, car tout en donnant une nuance d'intensité et de solidité égale au noir d'oxydation, leur application est beaucoup plus simple; la teinture s'effectue en effet au jigger ordinaire. De plus, elles ne diminuent pas le lustre de la marchandise et n'ont aucune tendance au verdissage, ni à affaiblir la fibre de coton.

Les nouveaux produits sont mis sur le marché sous une forme très concentrée, sans aucune addition, sous les noms de *noir solide de Clayton B conc. et BM*. Ils sont insolubles dans l'eau; on les dissout avant la teinture dans le sulfite de sodium neutre. La Clayton Aniline Co a aussi introduit une marque spéciale (*noir solide de Clayton BP*) pour l'impression du calicot qui s'applique suivant un procédé breveté par elle et M. Sansone. Ce procédé est remarquable par son extrême simplicité : la couleur épaissie est tout bonnement imprimée en mélange avec de la soude caustique, puis on vaporise. On obtient ainsi un noir très intense qui, par fixage ultérieur au bichromate et sulfate de cuivre, devient aussi solide que le noir d'aniline, tout en présentant de nombreux avantages sur celui-ci. Ce procédé présente beaucoup d'intérêt; c'est peut-être l'avant-coureur d'un nouveau style d'impression du calicot; il peut s'employer dans beaucoup de cas (par ex. : enlevage alcalin d'indigo sur rouge d'andrinople) où le noir d'aniline et les autres noirs acides d'impression ne peuvent servir. Comme il n'y a pas de sulfure dans la couleur, l'attaque des rouleaux de cuivre est hors de question.

(1) Note lue par M. Green devant la section de Manchester de la *Soc. of Dyers and Colourist*, le 25 janvier 1900.

(2) Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 358 et 401; B. F. 288465, et *R. G. M. C.*, **4**, p. 366, E. P. 5039[23].

DIVERS

ROUGE EN CHINE (*The Dyer*, janv. 1901, p. 3). — Certains villages de la province du *Kuangtung* fabriquent un colorant rouge employé pour teindre les tissus et colorer les liqueurs. Ce produit s'obtient au moyen d'un champignon spécial qui croît sur le riz bouilli placé dans un endroit sombre. Une semaine après l'abandon du riz inoculé avec des spores d'une culture précédente, il contient un produit rouge que l'on sèche, pulvérise et vend; on en exporte même une certaine quantité principalement à Java. Quelques Européens, s'étant procuré de ce fongus connu sous le nom d'*Ang Khak*, tentèrent d'abord vainement d'obtenir le principe colorant rouge; mais les spores du Ang Khak ne se développaient pas dans leurs caves et ce n'est qu'après une analyse minutieuse du produit rouge qu'ils sont arrivés à le reproduire. Le secret réside dans ce que le Ang Khak aime un peu l'arsenic : si le riz bouilli et froid est humecté d'une solution d'ac. arsénieux à un dixième (?) et ensemencé de spores d'Ang Khak, celles-ci ne tardent pas à se développer.

SOIERIE. — Une compagnie, sous le nom de « Unione Industrie Seriche », vient de se former à Como (Italie) pour la fabrication, la teinture et la vente des tissus de soie. Le capital est de 2 200 000 lires (*Board of Trade Journal*, 1901, p. 96).

Digitized by Google

SOIE ARTIFICIELLE. — Une usine pour la production de soie artificielle vient d'être établie par une maison française à Soignies (Belgique); c'est la première usine de cette espèce en Belgique. Elle a commencé à fonctionner le 1er octobre dernier et occupe 40 ouvriers (*Board of Trade J.*, 27 déc. 1900, p. 712).

INDIGO EN ALLEMAGNE (*J. Soc. Chem. Ind.*, déc. 1900, p. 1159). — Pendant les six premiers mois de l'année 1900, l'Allemagne a importé 437 tonnes d'indigo naturel au lieu de 805 tonnes dans la même période de 1899, ce qui correspond à une diminution de 45 %; 68 % de cet indigo importé venait des Indes orientales.

Les exportations d'indigo de l'Allemagne, presque totalement d'indigo artificiel, s'élevaient à 947 tonnes 1/2 d'indigo pour les premiers six mois de 1900; une augmentation de 74 1/2 % sur le chiffre correspondant de l'année précédente. Sur cet indigo artificiel, les États-Unis ont reçu 30 %, l'Autriche-Hongrie 14,7 %, l'Angleterre 10,4 %.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Production d'hydrosulfites solides** [*Badische*] (E. P. 901, 15 janv.-17 nov. 1900).

On précipite des hydrosulfites simples ou doubles par addition de sels (NaCl, $ZnCl^2$, $MgCl^2$) aux solutions d'hydrosulfites ; les précipités sont lavés à l'acétone ou à l'alcool, puis à l'éther et enfin séchés.

Si la quantité de sodium en solution est suffisante pour se combiner à tout l'acide hydrosulfureux, l'addition de sel gemme ne précipite que de l'hydrosulfite de sodium. L'addition de sel (NaCl) à la solution d'hydrosulfite de zinc donne un sel double Zn $(NaS^2O^4)^2$. Le même composé s'obtient avec le chlorure de zinc et une solution d'hydrosulfite de sodium.

Ex. I : On prépare une sol. d'hydrosulfite par addition de zinc en poudre à une sol. de bisulfite de sodium ($d = 25°$ B) ; et à 100 l. de la sol. filtrée (sans addition de chaux) et chauffée à 50-60°, on ajoute 22 à 25 k. de sel commun. En refroidissant, l'hydrosulfite de sodium cristallise.

Ex. II : On ajoute, à 50-60°C, 20 à 25 % de sel à une solution d'hydrosulfite de zinc. Par refroidissement, le sel double de Zn et Na se précipite.

Ex. IV : Hydrosulfite double de Ca et Zn, ou de Mg et Zn.

ORGANIQUES. — **Fabrication de bases oxybenzylamines et benzylamines hydrogénées et transformation de ces dernières en aldéhydes cycliques hydrogénées (aldéhydes terpéniques** [*Meister*] (E. P. 1094, 17 janv.-31 déc. 1900). Voy. B. F. 296 562, *R. G. M. C.*, **4**, p. 296.

Production d'éthers chlorocarboniques et de composés qui en dérivent [*Bayer*] (E. P. 530, 9 janv.-22 déc. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 235, B. F. 296 032.

Procédé perfectionné pour la production de l'acide picrique [*A. Jutensohn*] (E. P. 16 628, 18 sept-3 nov. 1900).

On dissout le phénol dans l'huile de paraffine chaude, et ajoute la solution à l'acide nitrique (3 p. 1/2 pour 1 p. de phénol) recouvert d'une couche de la même huile.

Procédé pour la production de camphre, d'oxalate et de formiate de pinyla [*Ampère, Electro Chemical Co*] (E.P. 14754, 17 août-10 nov. 1900) = B. F. 303813.

Par l'action de l'ac. oxalique sur l'essence de térébenthine, il se formerait un mélange d'oxalate et de formiate de pinyl, qui se convertissent respectivement en camphre et en bornéol. Ce dernier est à son tour transformé en camphre.

Production de nouveaux dérivés du tannin contenant du brome [*Act. Gesell.*] (E. P. 5122, 17 mars-12 janv. 1901) = B. F. 302905.

On ajoute du brome (1 k. 5 ou 0 k. 75) à une sol. alcoolique (7 l. 5) d'ac. tannique (1 k. 5). Puis on précipite en introduisant avec précaution une sol. de gélatine (70 l. à 1/2 %). Après 24 h., on sépare le précipité, et sèche à basse température.

Production de nouveaux dérivés organiques contenant de l'iode [*Act. Gesell.*] (E. P. 5123, 17 mars 1900-12 janv. 1901).

On opère comme dans le brevet précédent, en substituant de l'iode au brome.

Production de l'acide phénylglycine-*o*.-carboxylique et de ses dérivés [*A. Leonhardt*] (E. P. 5763, 27 mars 1900-19 janv. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 398) B. F. 300 287.

Production d'éthers de l'acide sulfureux dérivés de phénols ou d'amines aromatiques et leur transformation en amines ou phénols [*Badische*] (E. P. 1387, 22 janv.-24 nov. 1900). Voy. B. F. 297 464, *R. G. M. C.*, **4**, p. 297.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé et appareil pour l'obtention de solutions de cellulose [*J. Chaubet*] (E. P. 14525, 14 juill. 1899-14 juill. 1900).

La cellulose destinée à la fabrication de filaments ou de pellicules photographiques est dissoute dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre dans l'appareil représenté par la figure 53. Le premier réservoir *a* contient une solution d'ammoniaque ; dans *b* on place du cuivre et le recouvre d'ammoniaque aqueuse ; *c* et *d* renferment une sol. ammoniacale d'oxyde de cuivre, un peu de cuivre métallique et la cellulose à dissoudre ; ils sont pourvus d'un double fond perforé et communiquent

Digitized by Google

à leur base. A la partie supérieure, un robinet à quatre voies occupe successivement les positions indiquées figure 53 et un courant d'air fait passer le liquide d'un vase dans l'autre jusqu'à dissolution

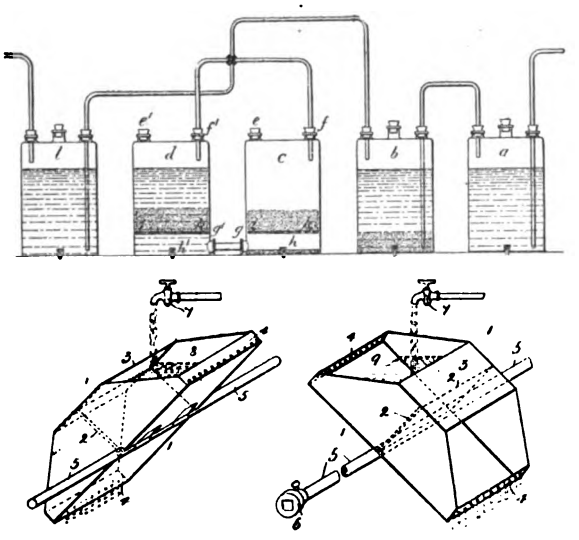


Fig. 53.

complète de la cellulose. On opère le changement de position du robinet en le reliant à l'arbre 5 (fig. 53) sur lequel on a monté une cuvette à renversement 1 divisée en deux compartiments par la cloison 2. La cellulose et la solution sont mélangées en les passant entre des meules placées dans une boîte.

Perfectionn. à l'impression des tissus textiles pour imiter les effets de tissage et de tapisserie [*W. Rumney et Co, A. S. Young*] (E. P. 15866, 3 août 1899-14 juill. 1900).

La figure 54 représente l'appareil employé. Le rouleau *a* reçoit la couleur de *c* placé au-dessus de la boîte à couleur c_1. Le tissu tendu par une barre *e* touche très légèrement la partie supérieure du rou-

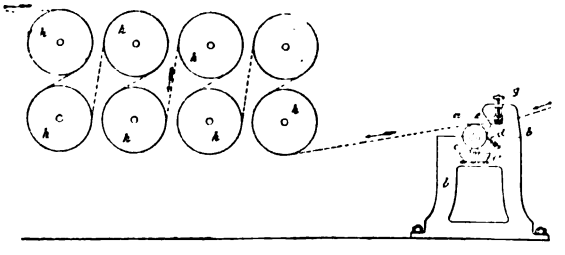


Fig. 54.

leau *a* et s'imprègne d'une légère couche de couleur.

Une vis *g* permet de régler la tension produite par la barre *e*. Le tissu dont la vitesse est supérieure à celle du rouleau *a* est ensuite séché sur les cylindres *h*.

On peut, à côté de cette opération, imprimer des dessins sur le tissu. On peut aussi employer des tissus où l'on a produit des dessins en relief dans le tissage.

Le rouleau *a* peut être plein ou gravé.

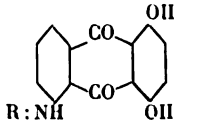
La E. P. 15867 (3 août 1899-30 juin 1900), du même auteur, revendique le principe mis en pratique dans la machine précédente et la fabrication des rouleaux *a*.

BREVETS FRANÇAIS

MATIÈRES COLORANTES.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone** [*Bayer*] (add. du 25 août-5 déc. 1900 au B. F. 243315).

Le groupe nitro est substitué d'abord, et on arrive à des colorants de la constitution suivante:



(R signifiant un reste aromatique quelconque).

Ces produits de condensation, par un traitement ultérieur avec des amines, sont transformés en colorants verts.

On chauffe, au b.-m., 10 k. d'enitroquinizarine avec 100 k. de *p*.-toluidine jusqu'à ce que la couleur de la fonte ne change plus. On laisse refroidir à 50°, on verse dans 200 k. d'alcool. Le nouveau produit forme de petites aiguilles qui se dissolvent dans des dissolvants organiques avec une couleur rouge.

Par sulfonation, on a des couleurs teignant la laine non mordancée en nuances rouge à violet; sur laine chromatée, les nuances vont du bleu au bleu verdâtre.

Fabrication de nouveaux rhodamine-sulfoniques [*Comp. Paris.*] (B. F. 303177, 21 août-23 nov. 1900).

Ex. : 10 k. de diéthylrhodamine asymétrique libre ou son chlorhydrate sont introduits dans 70 k. SO^4H^2, 20-30 % d'anhydride, à 35-40° C.; on laisse reposer encore environ 12 h., verse dans de l'eau de glace, et précipite par le sel, etc. L'acide sulfonique, cristallin, est difficilement soluble dans l'eau; teint la laine en rouge bleuâtre; les bains sont bien épuisés.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Dérivés soufrés des indophénols à l'état pur** [*Industrie chimique*] (add. du 23 avr.-23 juill. 1900 au B. F. 298075).

On peut ajouter à l'alcool ou autre dissolvant organique, à la substance à sulfurer et au tétrasulfure de sodium ou autre polysulfure, encore d'autres dissolvants inorganiques ou organiques tels que l'ammoniaque, l'aniline, l'acide sulfanique, la phénylènediamine, etc., en opérant ou non sous pression suivant la nature du dissolvant organique employé et suivant le colorant qu'on désire produire.

Production de colorants soufrés allant du violet au bordeaux [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 303107, 18 août-23 nov. 1900).

Les oxy-dérivés des azines (amino-oxy-phénazine,

Digitized by Google

safranol), etc., chauffés avec des sulfures alcalins et du soufre, donnent de nouveaux colorants soufrés teignant en violet.

Fabrication de matières colorantes bleues pour coton [*Comp. Paris.*] (B. F. 301791, 15 sept.-15 déc. 1900).

On chauffe les produits obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le 1.5-dinitronaphtalène dissous dans l'acide sulfurique concentré avec des sulfures alcalins, avec ou sans chlorure de zinc.

La couleur teint le coton en vert bleu virant au noir par les sels de cuivre.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : 1° PROCÉDÉS. — **Procédé pour produire des nuances brunes solides sur coton et autres fibres végétales** [*Levinstein*] (B. F. 303609, 10 sept.-7 déc. 1900).

Le coton est d'abord teint dans un bain de paraphénylènediamine à 2 °/₀ de la couleur, deux molécules métaphénylènediamine, additionné de 20 °/₀ de sulfate de soude. On passe ensuite, sans avoir séché, quinze minutes dans un bain contenant 1/4 °/₀ de paranitrodiazobenzène.

La nuance chocolat terne ne résistant pas au lavage se transforme en un brun jaunâtre solide nourri, solide au lavage.

Pas très neuf comme nouveauté.

Mordançage en vue de teinture ou d'impression [*Société d'hélioteinture*] (B. F. 303700, 13 sept.-12 déc. 1900).

Addition aux nitroprussiates alcalins de sels ferriques (simples ou composés, minéraux ou organiques); de sels d'uranyle minéraux ou organiques; des sels de vanadium ou de tungstène; des corps à fonctions aldéhydiques; et emploi de nitroprussiates métalliques naturellement insolubles (fer, cobalt, nickel, étain, etc.), solubilisés par l'addition du citrate d'ammoniaque, pour sensibiliser une substance textile ou autre et la soumettre ensuite, sous un cliché, à l'action de la lumière.

Production de dessins blancs sur tissus de soie bleu d'indigo [*Société Badische Anilin und Sodafabrick*] (add. du 17 août-26 nov. 1900 au B. F. 297369).

Production de dessins rouges sur bleu d'indigo. — Imprimer le tissu de soie teint à l'indigo d'un mélange de :

600 parties d'eau d'adragante;
610 — d'eau;
60 — d'écarlate d'induline;
300 — de bichromate de sodium (en poudre).

Vaporiser pendant 5' au Mather-Platt, puis ronger pendant 3/8e de minute à 55-57° dans le bain oxalico-sulfurique (50 gr. d'acide oxalique et 50 gr. d'acide sulfurique à 66° B. par l. d'eau). Ensuite blanchir l'étoffe de la manière décrite dans le brevet principal.

En remplaçant, dans cet exemple, l'écarlate d'induline par l'azoflavine 3G extra, on obtient des dessins d'un jaune nuancé vert; l'azoflavine 3X donne un jaune rouge, la rhodamine B fournit des teintes cramoisies et le bleu méthylène BGN du bleu.

Production de dessins blancs sur tissu laine bleu d'indigo. — Imprimer sur l'étoffe de laine teinte à l'indigo le mélange suivant :

350 parties d'eau d'adragante;
400 — — de gomme;
125 — d'eau;
300 — de bichromate sodique (en poudre).

Vaporiser 5' au Mather-Platt, ronger pendant 3/8e de minute, à 55-57° C., dans un bain de 50 gr. d'acide oxalique et 50 gr. d'acide sulfurique par litre, puis laisser séjourner pendant plusieurs heures dans un bain de blanchissage, composé de :

500 parties de peroxyde d'hydrogène;
500 — d'eau;
15 — d'ammoniaque à 20 °/₀.

Rincer et sécher. Au lieu du peroxyde d'hydrogène, on peut se servir, pour le blanchissage, du percarbonate potassique, d'acide sulfureux aqueux, d'une dissolution de bisulfite, ou d'une atmosphère d'acide sulfureux gazeux.

Production de dessins rouges sur laine bleu d'indigo. — Imprimer l'étoffe de laine, teinte à l'indigo, d'un mélange de :

300 parties d'eau d'adragante;
300 — — de gomme;
610 — d'eau;
60 — d'écarlate d'induline;
300 — de bichromate de sodium.

Vaporiser, ronger et blanchir, comme il est décrit dans l'exemple précédent.

En substituant le bleu d'éthylène B extra à l'écarlate d'induline, on obtient des dessins bleus; son remplacement par l'azoflavine 3G extra produit des tons jaune vert; l'azoflavine 3R fournit des teintes jaune rouge et la rhodamine 3B extra donne des dessins cramoisis.

Par l'emploi des mélanges de ces colorants, on peut produire le vert, l'olive, le violet, le brun ou enfin toute nuance désirée.

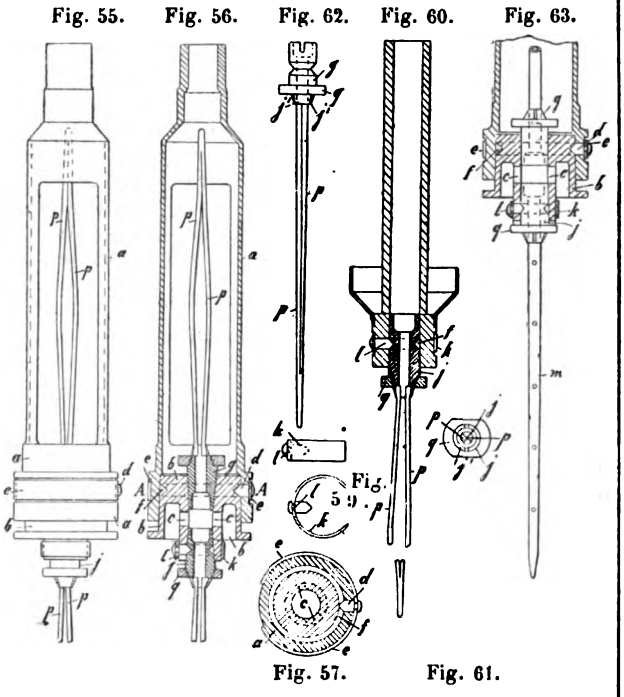
TEINTURE : 2° MACHINES. — **Appareil perfectionné pour la teinture, le blanchiment ou d'autres traitements de bobines de filés** [*Major et Wood*] (B. F. 303667, 12 sept.-11 déc. 1900).

Les broches, plus courtes qu'à l'ordinaire, n'ont pas leur extrémité inférieure immergée dans la teinture du bac; à leur extrémité inférieure, on fixe un tube perforé, ou une boîte tubulaire à côtés ouverts, (*a* des fig. 55 et 56). Ce tube ou cette boîte *a* contient une bobine qui ne touche pas leur partie interne; sa longueur est telle que toute la bobine puisse y être portée bien au-dessous du niveau de la teinture ou autre liquide.

L'extrémité inférieure agrandie du tube *a* est un support *b* et maintenu en place par un goujon *d*, fixé à un collier élastique *e* formé pour enserrer la partie inférieure du tube *a*, ainsi que le montre en coupe la figure 57. Le bout interne du goujon *d* pénètre dans une gorge *f*. Ledit support est muni d'orifices tangentiels ou autres *c* par où passe le liquide, et comporte un vide vertical, central, dans lequel sont in-

Digitized by Google

sérées des tubulures *g* et *j*, dont l'une saillit vers le haut et l'autre vers le bas. La tubulure du fond est maintenue en place par un goujon *l* et un collier élastique *k*, semblables au collier et au goujon pré-



cédents, et qui sont représentés aux figures 58 et 59. Les porte-bobines *p* sont formés (de préférence) de deux barres ou bandes minces en bronze ou autre métal, soit semi-circulaires, soit en V, en section transversale, ainsi que le montre la figure 61, et s'écartant d'abord l'une de l'autre, depuis le talon jusqu'à mi-hauteur, puis se rapprochant jusqu'au point où elles sont brasées ou soudées l'une à l'autre, ainsi que le montrent les figures 56, 60 et 62. Les bouts du côté du talon de ces bandes sont logés dans les fentes *j*, formées dans les bouts de la tubulure *g* dans laquelle sont insérées ces barres ou bandes, et qui a un filetage conique extérieur, de manière que, lorsque l'écrou *q* est serré, lesdites bandes soient solidement maintenues.

APPRÊTS, MACHINES. — **Machine à teindre et à encoller simultanément les chaînes ourdies sur rouleaux d'ensouples** [*Masseron, Pivert et Chaplet, Mueller et Caquelin*] (B. F. 298184, 16 mars-28 juin 1900).

Les rouleaux d'ensouple d'ourdissage sont figurés superposés. Les fils des rouleaux A seuls seront teints. Ceux des rouleaux B ne seront qu'encollés et leur nappe se réunit directement à celle des fils des rouleaux A sur le cylindre d'appel J, avant leur passage général dans le peigne *p*. De là toute la nappe passera dans la bâche à colle K, suivant l'appel des rouleaux K, pour de là continuer leur séchage, et finit par s'enrouler comme d'habitude, sur l'ensouple de tissage.

Les fils ou nappe de fils provenant des rouleaux A passent d'abord dans un bac de décreusage ou d'ébouillissage C, puis dans un bac D contenant le mordant.

Après expression de l'excès de mordant, par leur passage entre les rouleaux de pression *d*, les fils passent successivement dans les bains de teinture E et F, tout en suivant l'appel des rouleaux *e* et *f*,

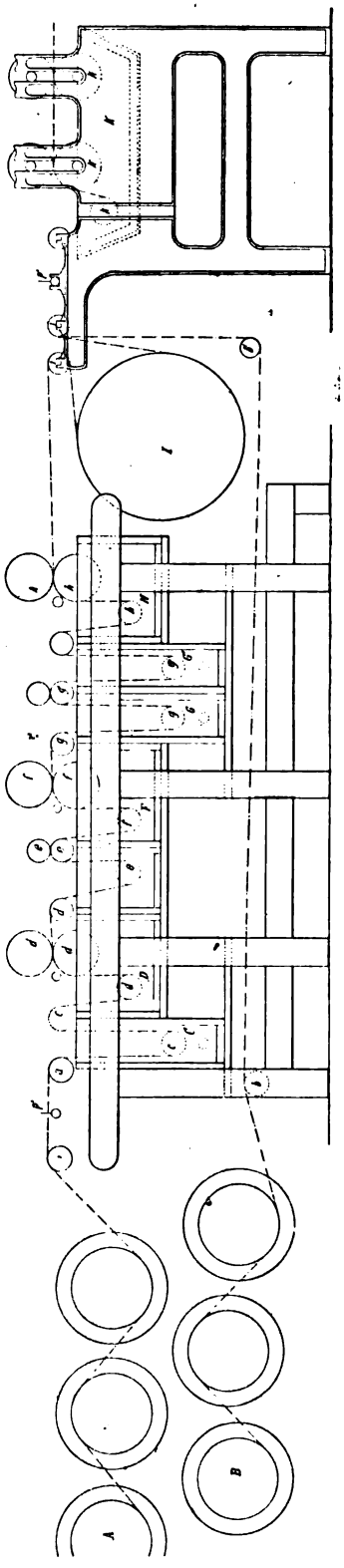


Fig. 64.

pour passer ensuite dans des bacs G de fixage et de rinçage H. Naturellement, le second de ces bains, ainsi que leur ordre de succession, pourra varier suivant les besoins.

Digitized by Google

Machine à calendrer les satins [*Pinatel frères*] (B. F. 301539, 11 juin-6 oct. 1900).

Le ruban enroulé sur un tambour chauffé d'abord à la vapeur, passe ensuite entre les calandres de carton CMC' et se trouve, par cette première opération, comprimé et prêt à livrer au fabricant. Mais il arrive que, parfois, le ruban n'ayant passé qu'une fois dans les calandres, il n'obtient pas un brillant suffisant; on évite cet inconvénient en ajoutant sur la même ligne une machine semblable à la première.

Par ce moyen, le ruban sortant des calandres *c* et *c'* de la partie gauche passe du même effet entre les calandres *c'* et *c'* de la partie droite.

Il reçoit, dans ce parcours, une seconde chaleur qui lui est donnée par le serpentin T.

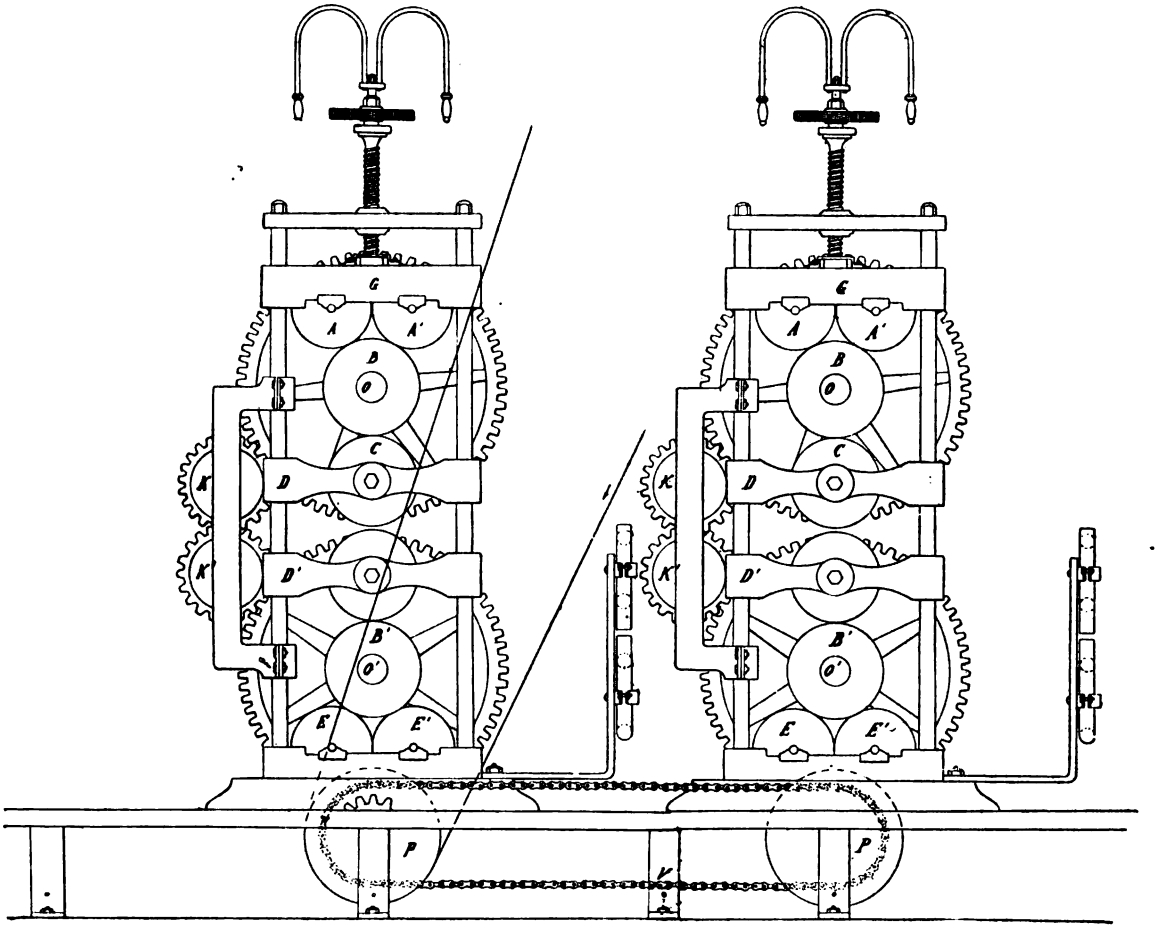


Fig. 65.

Procédé pour lainer mécaniquement les tissus de velours [*Cleff, Schmall et Adolf Langen*] (B. F. 298124, 13 mars-27 juin 1900).

Le tissu de velours passe (la surface en bas) par le dispositif de tension en *a*; il est brossé par *b*, humecté en *c*, et ensuite lainé sur la table *d* par le dispositif cardeur *e*, qui va et vient et qui en même temps tourne perpendiculairement au tissu; la surface est brossée en *f* et le tissu est délivré par les rouleaux *g*, *h* et *i*; après quoi, si c'est nécessaire, le même cycle d'opérations recommence.

L'arbre vertical *k* qui, à sa tête inférieure, porte la carde active, reçoit son mouvement de rotation du tambour *l* et il est logé dans un chariot *m*, guidé horizontalement sur les deux tiges *n* et *n*. Par la manivelle *o*, la tige en fonction *p* et le bras *q*, le chariot *m* reçoit un mouvement horizontal. L'appareil cardeur rotatif *e* est conduit sur toute la largeur de la pièce et cette dernière se trouve ainsi complètement et uniformément travaillée (Voy. fig. 66, p. 94).

MERCERISAGE. — **Procédé pour donner le lustre de la soie au coton américain ou court, en fils ou en tissus** [*Reichmann et Lagergvist*] (B. F. 302887, 9 août-16 nov. 1900).

On dégraisse le coton en le faisant bouillir dans une lessive alcaline concentrée, en le faisant gonfler fortement et en le plongeant ensuite à l'état tendu dans une lessive concentrée de soude caustique fortement saturée de cuivre ammoniacal, jusqu'à ce qu'on obtienne une teinte bleu foncé; après quoi on lave et on neutralise. Le lavage et la neutralisation font disparaître la teinte bleue; le coton montre alors un faible lustre. Pour rendre celui-ci brillant, on laisse reposer le coton dans de l'acide nitrique concentré (35° B.) à + 15° C. maximum, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé montre une teinte blanc jaunâtre; après quoi on exprime (sans tordre) et on lave à fond avec de l'eau. Le coton séché montre alors un lustre comme la soie de Turin cuite.

Digitized by Google

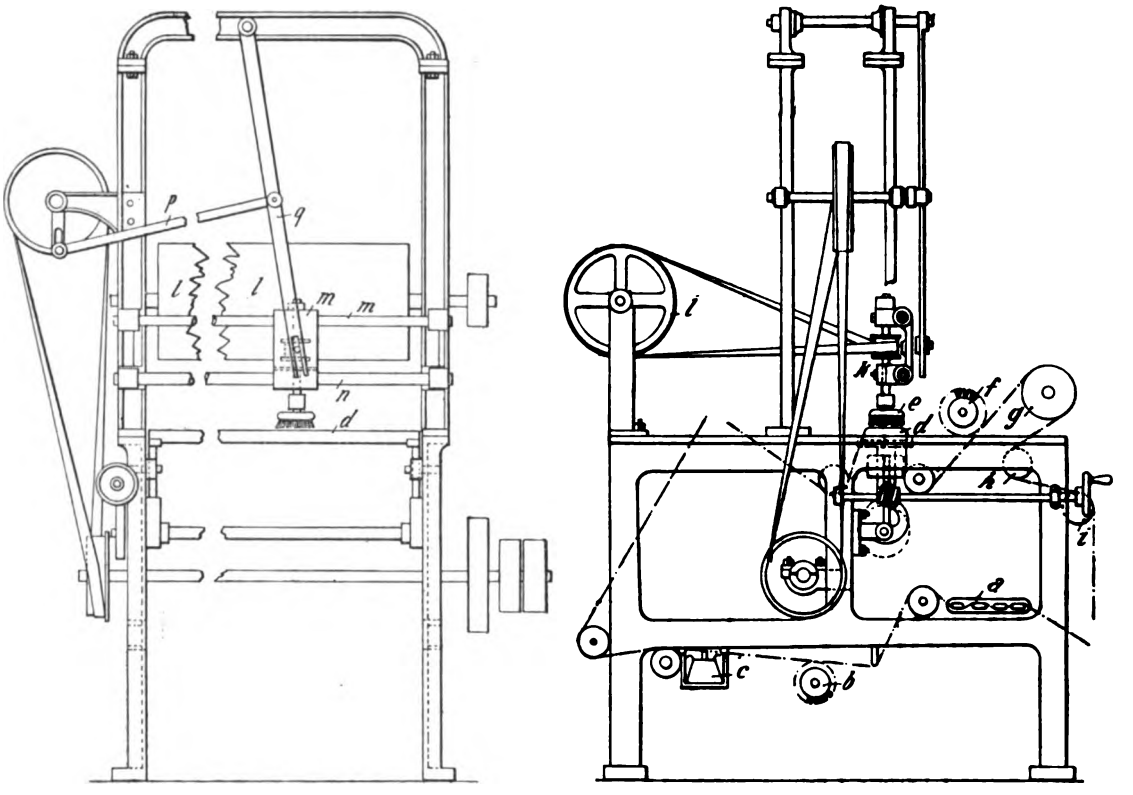


Fig. 66.

Machine à merceriser les chaînes des tissus [*Dolder*] (B. F. 298192, 14 mars-28 juin 1900).

La chaîne, tendue comme d'habitude, guidée par les rouleaux 3 à 6, passe dans un réservoir 2, rempli d'eau chauffée par un serpentin, et est exprimée entre les rouleaux 7 et 8 en caoutchouc. Elle entre dans le réservoir 15 rempli d'eau froide pour en sortir sur les rouleaux 16, 17, 18 et 19; le rouleau 18

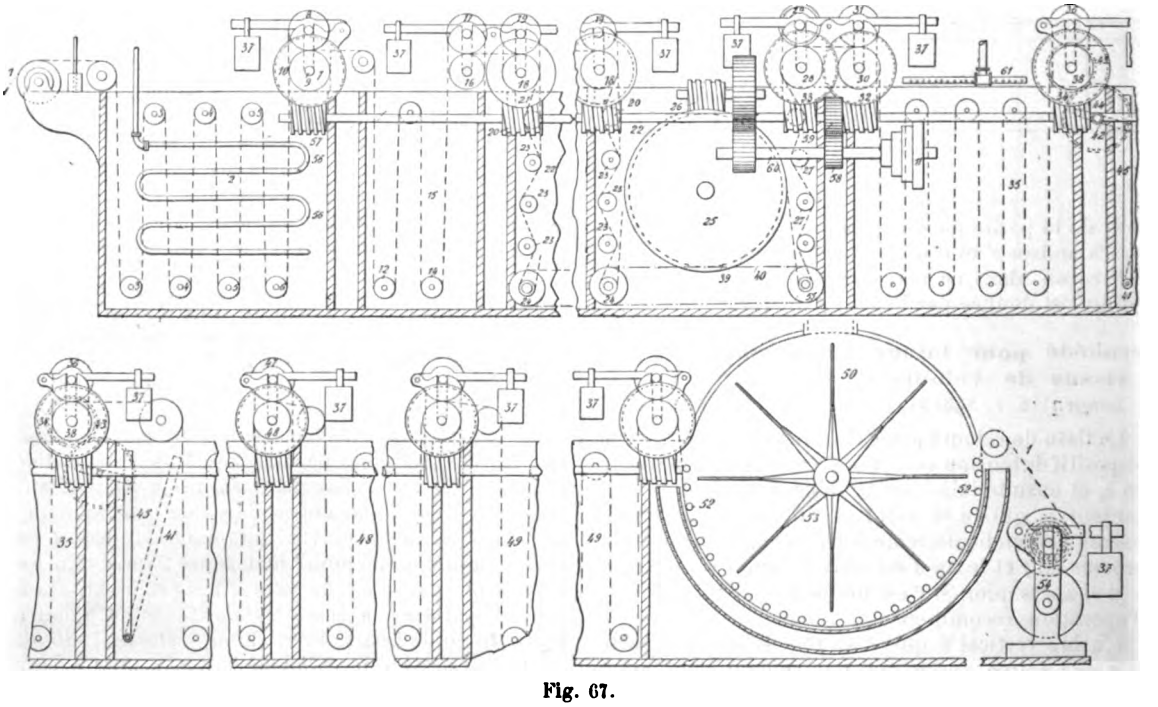


Fig. 67.

tourne un peu plus vite, ce qui tend la chaîne. Le bassin 22 contient le liquide de mercerisage, la chaîne passant sur les rouleaux 23 et 24, et le tambour 25 se tend de plus en plus grâce à leur vitesse supérieure. Le tambour 25 est percé de trous et ouvert à ses deux extrémités pour faciliter l'action de

Digitized by Google

la soude sur le fil. Les rouleaux 27, 28 et 29, sur lesquels passe le fil, tournent de plus en plus vite en tendant la chaîne. Cette tension augmente encore avec les rouleaux 30 et 31, et elle est maximum quand le fil traverse le réservoir 35 à moitié plein d'eau froide. Les rouleaux 17, 19, 29, 31, 36 sont en caoutchouc strié pour empêcher le glissement de la chaîne et maintenir la tension grâce à la pression exercée par les poids 37. La cuve 41 est un bain acide, la cuve 48 est pleine d'eau chaude, la chaîne en sort complètement lavée et se sèche en 50 en passant entre le canal à vapeur et les conduits 52 à vapeur. Un ventilateur enlève l'humidité. La chaîne est montée en 54.

Appareil pour merceriser, imbiber, laver et teindre des fils en écheveaux, des tissus, etc. [*Hahn*] (B. F. 301640, 26 juin-10 oct. 1900).

Cet appareil (fig. 68) consiste en un réservoir disposé au-dessous de la matière à traiter et qui peut être déplacé automatiquement pour pouvoir changer le tissu ou autre corps qu'on a à traiter, ou bien pour pouvoir effectuer d'autres manœuvres avec ce dernier lorsqu'on a interrompu l'opération de l'imbibition.

Le réservoir est construit en deux parties, dont l'une sert à conserver de l'eau, tandis que l'autre, au-dessous de l'écheveau 6 monté sur les rouleaux 5 et 7, sert de récipient pour la lessive.

Pour pouvoir déplacer le récipient longitudinalement, un pied *i* est fixé au moyen d'une corde passant sur des poulies de renvoi sur une des extrémités de ce récipient, tandis que l'autre extrémité de ce dernier est reliée au moyen d'une corde *q* au bras *r* d'un double levier *rt* qui oscille autour d'un axe *s* fixé au bâti de la machine. L'autre bras *t* est muni à son extrémité d'un galet *u* qui glisse sur la circonférence d'une came *a* dont une moitié a un diamètre plus petit que l'autre.

La traverse *b* repose sur deux montants verticaux *v* et *w* qui, pouvant être remontés ou abaissés dans des glissières verticales, sont articulés à deux bielles *l* et *k* qui sont à leur tour reliées aux bras *m* et *n* des leviers coudés *m o*, *n z* oscillant autour des axes *x* et *y*. Les deux autres bras *o* et *z* de ces leviers coudés sont reliés ensemble au moyen d'une bielle *h*. Du levier coudé *m o*

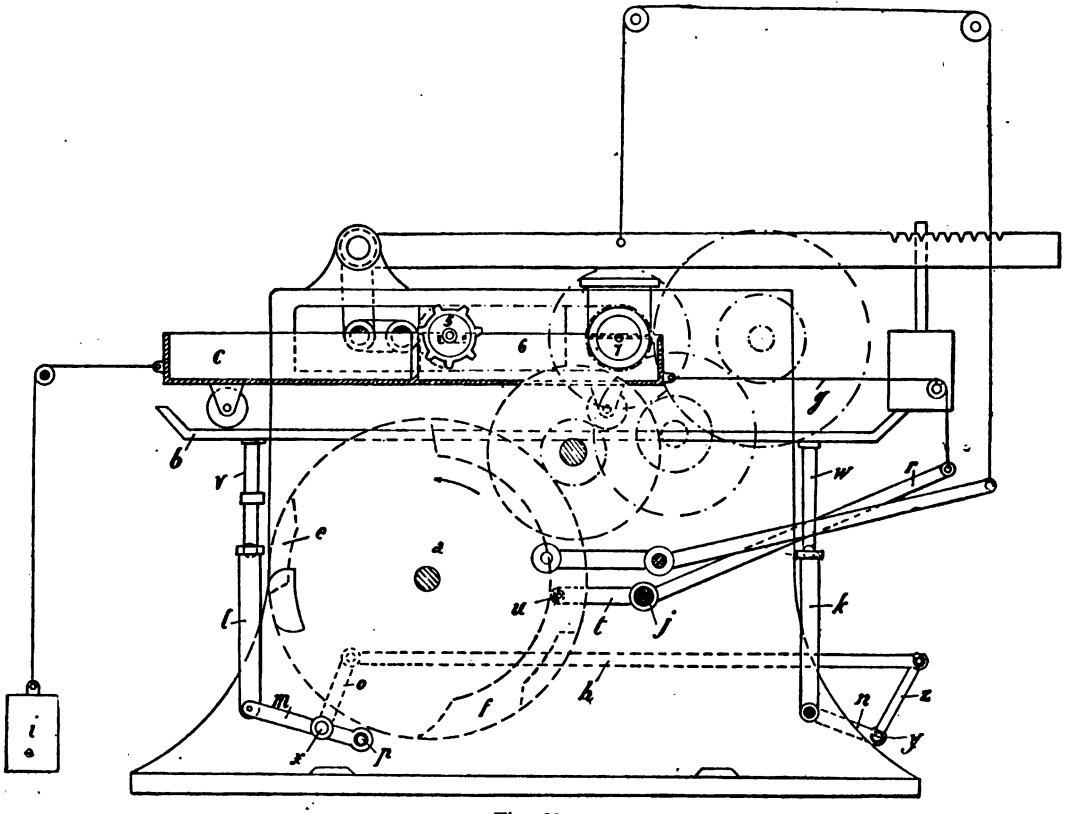


Fig. 68.

est encore solidaire un levier qui porte à son extrémité libre un galet *p*. Ce dernier est toujours pressé contre la circonférence de la came *a*, par suite du poids de la cuve *c* et du liquide *y* contenu.

La came *a* est munie en deux endroits d'encoches *e* et *f* dans lesquelles pénètre le galet *p* pour que la cuve *k* soit abaissée par suite de l'oscillation des leviers coudés *m o*, *n z* autour de leurs axes *x* et *y*, de façon à sortir le corps à traiter du bain ou pour le changer ou bien pour le mettre dans un autre liquide. Pour faire entrer l'écheveau dans le deuxième liquide, il est nécessaire de déplacer longitudinalement la cuve après l'avoir abaissée. Ensuite ce récipient *c* est de nouveau soulevé, le galet *p* étant sorti des encoches *e* et *f* de la came *a*.

Le déplacement longitudinal de la cuve *c* se fait par l'abaissement du levier *r*, le galet *u* passant de la circonférence ayant le moindre diamètre a la partie de la circonférence avec le grand diamètre, de façon à soulever le bras *t* en le faisant osciller autour de l'axe *s*. Le récipient *c* revient dans sa position primitive lorsque le galet *u* passe, par suite de la rotation de la came, sur la partie circonférencielle de cette dernière ayant le grand rayon. Pendant cette manœuvre, le poids *e* assure toujours le contact de la came *u* avec le galet *u*.

Machine pour merceriser le fil en écheveaux [*Hahn*] (B. F. 301641, 26 juin-10 oct. 1900).

Sur l'axe 3 pivote un levier coudé 1-2 qui est relié au moyen d'une bielle 4 aux paliers du rouleau tendeur de l'écheveau 6 (fig. 68).

Le bras le plus long de ce levier coudé porte un

Digitized by Google

poids 8 qui peut être approché ou éloigné de l'axe de rotation 3 pour pouvoir régler la tension. Ce poids exerce une traction dans le sens de la flèche du dessin sur le palier du rouleau tendeur 5 de façon à tendre convenablement l'écheveau.

La tension de ce dernier ou le rapprochement des rouleaux 5 et 7 s'effectuent par le soulèvement du levier 1.

Cette dernière opération peut être faite au moyen d'une corde 10 passant sur des poulies de renvoi 9-9, laquelle corde relie ce levier 1 à un double levier 12-13 oscillant autour de l'axe 11 fixé au bâton de la machine. L'extrémité du bras 13 porte un galet 14 qui est disposé en regard d'une came 15 munie sur l'une de ses faces d'une saillie 16. Si ce disque 15 tourne dans le sens de la flèche, la saillie 16 soulève le galet 14 qui glisse sur le côté intérieur de ce dernier. Par cette opération, le bras 12 est abaissé et le bras 1 soulevé de façon à faire mouvoir le bras 2 de gauche à droite pour décharger l'écheveau qui peut être changé contre un nouveau. Lorsque le galet 14 a quitté la saillie 16, le levier 1 retourne dans sa position primitive, par suite de l'action du ressort, la tension du deuxième écheveau s'effectue comme précédemment. On peut employer, au lieu du poids 8, des ressorts à traction ou d'autres dispositifs similaires.

Rame à merceriser avec aspiration à travers le tissu des liquides de mercerisation [*David*] (Add. du 8 juin-28 sept. 1900 au B. F. 276526).

1° Les tissus coton, pur ou mélangé de laine ou autre, s'il y a lieu, sont imprégnés de soude caustique après tension, conséquemment mercerisés pendant l'état tendu, sur la rame brevetée, ou sur toute autre rame appropriée.

2° On lave successivement les tissus coton, pur ou mélangé de laine, ou autre textile, au moyen d'eau chaude, puis d'eau froide, ou d'eau froide et d'eau chaude.

JURISPRUDENCE

Lustre sur les tissus textiles. Jugement sur les brevets Schreiner (*Manchester Guardian*). — Dans le courant de janvier dernier, M. Justice Joyce donnait son jugement dans le procès intenté par l'*Association des teinturiers de Bradford*, propriétaire du brevet Schreiner (E. P. 7637 du 16 avril 1895) pour la production du lustre soyeux sur les tissus de toute sorte, contre MM. I. et I.-W. Pollitt travaillant sous le nom de Isaac Bury à Salford. Les débats avaient duré quelques jours en décembre 1900. Les défendants ont nié la contrefaçon et attaqué la validité du brevet par suite du manque de nouveauté, de description insuffisante, etc.

A côté des contrefaçons, plus de 37 000 000 de mètres de tissus auraient été traités par le procédé breveté depuis quatre ou cinq ans. Nous extrayons ce qui suit des considérations et conclusions de M. Justice Joyce. A l'époque de la demande du brevet Schreiner, la méthode pour obtenir un apprêt rappelant la soie en soumettant les tissus de coton sous la pression d'un rouleau gravé de lignes fines et parallèles à l'axe du cylindre était bien connue et employée dans la pratique; les rouleaux présentaient de 80 à 90 lignes par pouce. Les défendants ont employé un rouleau analogue avec 250 lignes au pouce et sont poursuivis de ce fait. La spécification du brevet en question est un document très curieux pour plusieurs raisons. D'abord il semble basé sur une théorie de la nature de la soie en grande partie erronée. Il est aussi en partie obscur, sinon inintelligible. D'après l'invention, on obtiendrait un lustre satiné en augmentant le nombre des lignes gravées de 90 à 150-400 au pouce; tandis qu'entre 90-150 on n'obtiendrait pas cet effet, ce qui d'ailleurs ne semble pas établi. En outre, d'après le juge, le cylindre employé par les défendants ne répond pas à la description du brevet, et par suite les poursuites tombent.

Les objections au brevet n'ont pas été discutées plus avant, mais la validité est devenue très douteuse à la suite des débats.

NÉCROLOGIE

DURAND (Louis) (1837-1901).

Nous apprenons avec un vif regret la mort de M. Louis Durand-Kœchlin, de la maison Durand, Huguenin et Cie, à Bâle, et beau-frère du regretté Horace Kœchlin.

Louis Durand fut un des premiers pioniers de l'industrie des matières colorantes. Dès 1858, il préparait la fuschine par l'oxydation de l'aniline avec le nitrate de mercure.

C'est à lui que l'on doit l'introduction de la poudre de zinc, comme réducteur dans les méthodes chimiques. Ce réactif, entre les mains de Grœbe et Liebermann, devait conduire à la synthèse de l'alizarine en 1865.

En 1864 déjà, L. Durand constatait les propriétés éminemment réductrices de la poudre de zinc et s'en servait pour produire des enlevages sur les couleurs d'aniline teintes ou imprimées, la réaction se passait au vaporisage.

L. Durand avait aussi indiqué l'emploi de ce corps pour la réduction de l'indigo et le montage des cuves de teinture. (Brevet du 15 déc. 1864.)

Il a contribué aussi aux progrès de l'industrie des toiles peintes, en favorisant la préparation des couleurs spéciales à cet art dans la maison dont il était un des chefs. D'un abord charmant, L. Durand était doué de toutes les qualité de l'esprit et du cœur. Il ne laisse après lui que des regrets.

***

Un autre décès à enregistrer est celui de M. Oehs-Kœchlin, beau-frère du précédent, qui avait occupé diverses situations comme chimiste dans l'industrie des toiles peintes.

***

Enfin, est aussi décédé à Mulhouse, M. Émile Kœchlin, coloriste dans la maison Frères Kœchlin de cette ville.

ERRATUM.

Une erreur de mise en page, due à l'imprimeur, a produit une interversion de texte dans le numéro de janvier, page 17, 2e colonne. Le deuxième alinéa commençant par : *Un autre genre*, jusqu'à l'autre article : *Indigo*, devrait être page 19, 2e colonne, et terminer l'article *Formaldéhyde*.

NUMÉRO SPÉCIAL

CONSACRÉ A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Le tirage de cet important ouvrage se termine actuellement. Il sera incessamment expédié à nos abonnés *sous pli recommandé* pour éviter toute perte par la poste.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

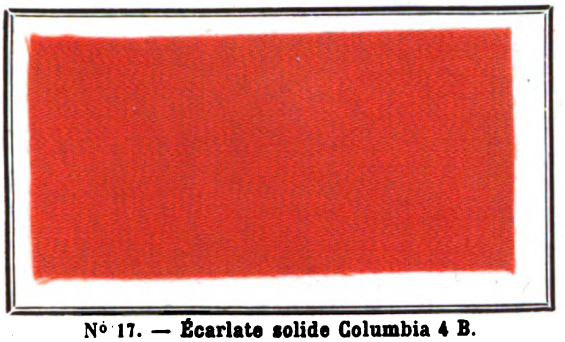
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

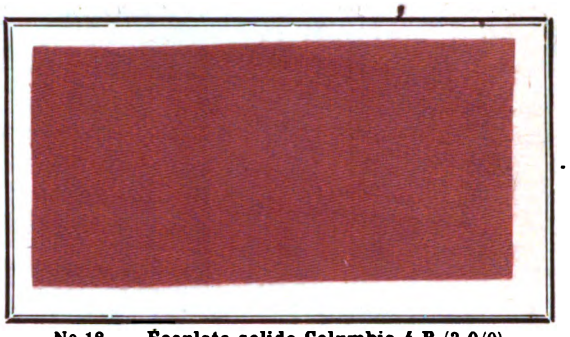
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 51. Tome V. 1er Mars 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° III.



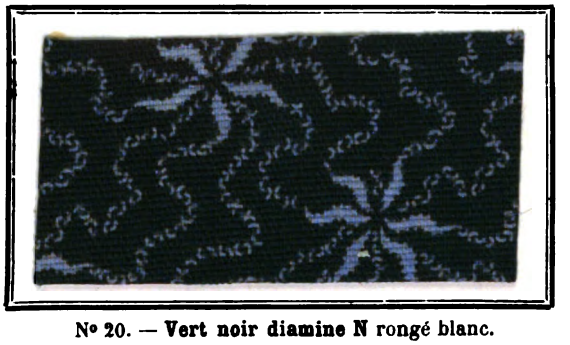
N° 17. — **Écarlate solide Columbia 4 B.**



N° 18. — **Écarlate solide Columbia 4 B** (3 0/0). **Violet Columbia R** (1 0/0).

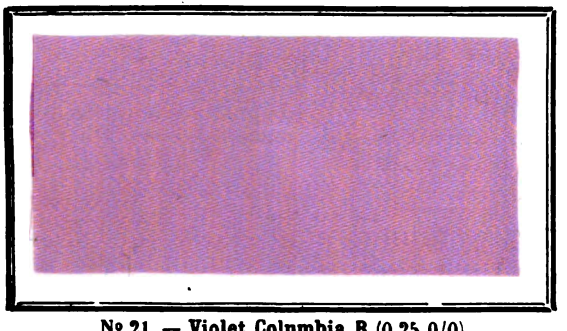
(*Actiongesellschaft für Aniline-Fabrikation.*)

N° 19. — **Vert noir diamine N** (2 0/0) rongé, **Rose irisamine G et Jaune thioflavine T.**

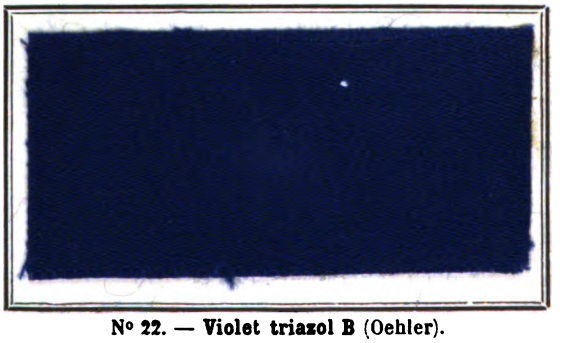


N° 20. — **Vert noir diamine N** rongé blanc.

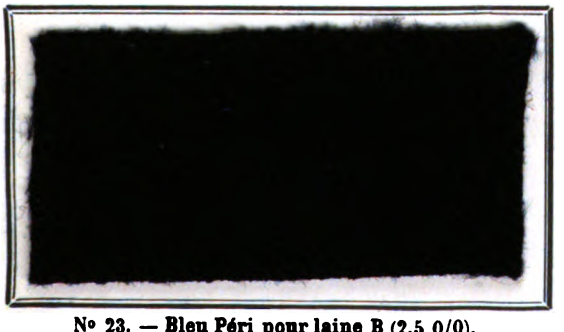
(*Cassella et Manufacture lyonnaise.*)



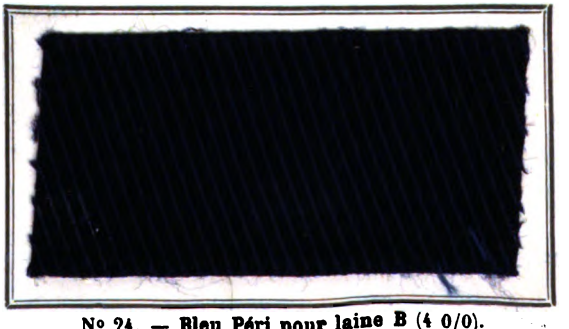
N° 21. — **Violet Columbia R** (0,25 0/0).
(*Actiongesellschaft.*)



N° 22. — **Violet triazol B** (Oehler).



N° 23. — **Bleu Péri pour laine B** (2,5 0/0). **Vert cyanol B** (0,85 0/0).



N° 24. — **Bleu Péri pour laine B** (4 0/0). **Vert cyanol B** (0,7 0/0).

(*Cassella et Manufacture Lyonnaise.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 52. — Tome V — 1er avril 1901

TEINTURE DE LA LAINE EN NOIR AU MOYEN DU NITROSULFURE DE FER

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

Les nitrosulfures de fer, découverts et étudiés par Z. Roussin en 1860, s'obtiennent en ajoutant peu à peu 350 gr. de sulfate ferreux, dissous dans 2 lit. d'eau, à une solution de 210 gr. d'azotite de potasse et de 150 gr. de sulfure de sodium dans 2 lit. d'eau.

Après quelques minutes d'ébullition on filtre la liqueur, qui par refroidissement laisse, au bout d'un certain temps, déposer des cristaux noirs, dont la composition correspondrait à la formule $Fe^2S^5K^2(NO)^4$.

Ces composés complexes ont été l'objet de nouvelles recherches, et nous citerons en particulier celles de O. Pawel. D'après lui la préparation se fait en ajoutant 40 gr. de sulfure de sodium dissous dans 300 gr. d'eau, à une solution bouillante de 40 gr. d'azotite de potassium dans 600 gr. d'eau. Dans ce mélange on verse, en remuant bien, une solution de 70 gr. de sulfate ferreux dans 300 gr. d'eau. La formule des cristaux noirs ainsi obtenus, convenablement purifiés, serait $Fe^7S^5K^2(NO)^{12}$.

La solution de nitrosulfure de fer, préparée par l'une ou l'autre de ces méthodes, jouit de la propriété singulière et curieuse de teindre la laine non mordancée sur bain neutre, en un *noir à reflet brunâtre*.

Si la laine est mordancée au préalable en fer ou mieux en cuivre, le ton du noir est sensiblement moins brun.

En remplaçant dans les recettes précédentes le nitrite de potasse par du nitrite de soude, et en partant de la même quantité de sulfate de fer, elles deviennent :

	Roussin.	Pawel.
So^4Fe	14	14
Na^2S	6	8
NO^2Na	6,8	6,5

Les conditions les plus favorables pour la préparation d'un nitrosulfure de fer destiné à la teinture de la laine, m'ont paru être les suivantes :

Les 14 gr. de sulfate de fer sont dissous dans 150 gr. d'eau bouillante et l'on verse la solution en remuant bien, dans le mélange de sulfure et de nitrite de sodium dissous dans 200 gr. d'eau et maintenu à l'ébullition quelques minutes. On filtre et lave sur filtre à l'eau chaude, de manière que l'ensemble des liqueurs fasse un demi-litre.

La liqueur filtrée sert, étendue d'eau, à monter le bain de teinture, auquel on n'ajoute aucun ingrédient. La portion provenant de 14 gr. de sulfate de fer suffit pour la teinture de 25 gr. de laine.

La recette de O. Pawel donne de meilleurs résultats que celle de Z. Roussin : c'est elle qui m'a servi dans les premiers essais.

La laine prend d'abord une coloration brun jaunâtre, qui est celle de la solution étendue de nitrosulfure, et n'arrive au noir qu'après une durée de 3/4 à 1 heure, à 90°-95°. A ce moment la concentration sur la fibre doit correspondre sensiblement à celle des cristaux noirs, dont la densité doit peu différer de celle du produit de la teinture.

Le bain s'épuise du reste parfaitement. Ayant constaté dans la liqueur tout à fait claire la présence de nitrite de soude, j'ai été conduit à diminuer la quantité de ce corps dans la recette de O. Pawel. Finalement, j'ai adopté les proportions suivantes :

So^4Fe	14 gr.
Na^2S	8 —
NO^2Na	5 —

Le noir ainsi obtenu présente malheureusement, comme nous l'avons déjà dit, un reflet brun très prononcé.

Pour remédier à ce défaut, j'ai fait la teinture en nitrosulfure sur laine, teinte au préalable en campêche, en indigo, en bleu, vert ou violet d'aniline (couleurs basiques ou acides), ou avec des indulines bleues. On arrive ainsi à des noirs de nuance très convenable.

Mais les meilleurs résultats ont été obtenus

Digitized by Google

en teignant sur *bleu de Prusse*, produit sur la laine de la manière la plus simple.

Pour 10 gr. de laine on emploie :

1 gr.	prussiate rouge
2 —	acide sulfurique
500 —	eau

et on teint à 95°, 3/4 d'heure.

On lave à fond et teint en nitrosulfure avec les 2/5 de la portion faite avec 14 gr. de sulfate de fer, 8 sulfure de sodium et 5 nitrite de sodium, le volume du bain de teinture étant de 1/2 litre. La teinture dure de 3/4 à 1 heure, à 90°-95°.

Après la teinture en bleu de Prusse, on peut passer en ammoniaque à 10 gr. par lit. : la nuance du bleu est plus violette et plus foncée.

Le noir, teint obtenu en n'employant que deux sels minéraux, nitrosulfure de fer et prussiate rouge de potasse, est d'une bonne nuance, et présente l'aspect des noirs teints avec de véritables matières colorantes (campêche, noirs azoïques, etc.).

Il résiste bien à l'action de l'eau acide (SO^4H^2 au 1/10e), très bien à celle de l'acide sulfureux. La solidité aux alcalis est bonne.

A l'eau bouillante il dégorge en brun et donne au frottement humide une tache bleue pâle, provenant du bleu de Prusse.

La résistance à la lumière, après exposition d'un mois (avril 1900), est bonne.

Enfin, le calcul des drogues donne un chiffre d'environ 0 fr. 40 au kilo de laine.

Sur soie, on obtient des résultats analogues, mais le noir est plutôt inférieur.

SUR L'EMPLOI DU PERMANGANATE DE POTASSE EN TEINTURE

Par M. G. SAGET.

Le permanganate de potasse peut être utilisé en teinture pour obtenir des nuances bistre clair. Son action oxydante est mise à profit pour détruire un fond donné avec production de peroxyde de manganèse dans l'intérieur de la fibre.

Les fonds obtenus avec une matière tannante et un sel métallique se laissent particulièrement détruire avec facilité, et l'obtention du bistre est chose aisée.

Les tannins unissant généralement bien sur tissus de coton, la nuance finale est très régulière. Celle-ci est en rapport avec la quantité de tannin employé, et un excès de permanganate n'est pas à craindre.

La réduction du permanganate se fait à froid, très rapidement. Il faut éviter toute élévation de température, car à chaud, et même à tiède, la cellulose réduit le permanganate, la nuance n'est plus uniforme et varie alors avec la température.

Les gris au châtaignier et fer sont particulièrement commodes pour l'obtention de nuances beiges.

Si, par exemple, on plaque en extrait de châtaignier puis en pyrolignite de fer, et qu'après un repos suffisant, on lave et passe en solution étendue et froide de permanganate de potasse, au bout d'un quart d'heure, la nuance grise a complètement disparu, pour faire place à un beige qui sera d'autant plus foncé que le gris lui-même aura été plus intense.

Les extraits de bois jaune, le cachou, etc., peuvent remplacer l'extrait de châtaignier; les nuances obtenues sont à peu près les mêmes.

D'autres fixateurs métalliques des tannins peuvent remplacer le fer. Avec l'antimoine on obtient un beige moins rougeâtre qu'avec le fer. Avec ce dernier il se forme de l'oxyde ferrique qui ajoute sa teinte à celle du peroxyde de manganèse formé.

Les tannates de plomb, de cuivre, de chrôme, d'alumine, de manganèse, etc., donnent les mêmes résultats.

Les sels de manganèse et de plomb donnent des nuances plus foncées que ceux des autres métaux. Cela tient à ce qu'il se forme des peroxydes de manganèse et de plomb, dont les teintes foncées s'ajoutent à celle de l'oxyde manganique provenant de la réduction du permanganate.

Les oxydes incolores ou peu colorés, comme ceux d'antimoine, d'alumine, de chrôme, donnent les beiges les plus clairs. Ceci dit, évidemment, en employant les mêmes quantités de tannin et de permanganate, et des quantités équivalentes des sels métalliques.

Les sels métalliques donnant les meilleurs résultats, sont ceux qui fixent le mieux les tannins, et parmi ceux-ci les acétates.

Les nuances mastic, obtenues par oxydation des tannins par les bichromates seuls, ou additionnés de sels de cuivre, réduisent aussi le permanganate; on obtient ainsi des havanes clairs à reflets jaunâtres.

Le plombite de chaux fixé sur la fibre, réduit également le permanganate de potasse : on obtient un marron à reflet rougeâtre formé d'un mélange de peroxyde de plomb et de manganèse.

Les beiges ainsi formés ont une grande résistance aux hypochlorites. Immergée dans de l'eau de Javel la nuance ne bouge pas.

Le savon bouillant dégrade et ternit la nuance.

Le soleil a une action très rapide sur ces beiges; au bout de deux heures, au soleil d'été, la nuance a pâli considérablement; un chlorage

Digitized by Google

la fait revenir. Par cette réduction au soleil, il ne s'est pas formé d'oxycellulose.

On peut néanmoins donner plus de solidité à la lumière au beige obtenu comme il est décrit ci-dessus.

Un traitement en sel de soudé à 60° pendant une demi-heure ne change pas la nuance, qui résiste alors assez bien au soleil. Au bouillon, le sel de soude dégrade un peu la nuance sans lui donner plus de solidité qu'à 60°.

Il en est de même d'un traitement à froid en hypochlorite de chaux à 1/2 Baumé, suivi d'un rinçage énergique.

Le nitrate ferrique communique aussi plus de solidité à la lumière au beige au manganèse : la nuance devient alors un peu plus jaune. Ce dernier traitement rend aussi la couleur un peu plus résistante au savon.

Un vaporisage avec ou sans pression dégrade fortement la nuance qu'un chlorage ne fait plus revenir.

Les acides, même faibles, font disparaître en peu de temps la couleur : plongé dans de l'acide citrique à 1 %, un échantillon teint en beige devient blanc au bout d'une demi-heure.

Le bisulfite de soude dissout instantanément le bistre en laissant le tissu complètement blanc. Il en est de même des réducteurs minéraux et organiques.

Faites sur tissus huilés, ces nuances beiges sont beaucoup plus solides, surtout si on a soin de savonner à 60° après les lavages qui suivent les passages au permanganate de potasse.

Leur résistance à la lumière est bonne, et le vaporisage qui n'a que peu d'influence sur la teinte, leur donne un peu plus de solidité aux acides.

Les tissus peuvent être préparés en huile pour rouge, ou on peut ajouter l'huile à la matière tannante rendue alcaline par addition d'ammoniaque. Dans ce dernier cas, il faut sécher les pièces avant les passages en bains métalliques.

Sur huile, le bistre est plus gris que sur tissu ordinaire et sa teinte se rapproche du loutre.

Le savonnage dégrade encore un peu la nuance, mais une fois savonnée et vaporisée sans pression, la résistance peut être considérée comme suffisante.

L'alumine augmente la résistance aux acides faibles du beige au tannate de fer oxydé par le permanganate de potasse. C'est ainsi qu'une nuance beige au manganèse, plaquée en acétate d'alumine, puis séchée et vaporisée sans pression, ne change presque pas dans une solution froide d'acide citrique à 1 %. Sa résistance au savon est assez bonne, mais l'action du soleil la dégrade rapidement.

Le séchage sur sel d'alumine jaunit le ton du beige, et le vaporisage suivant l'éclaircit.

Au contraire, un beige fait en fixant le tannin par un sel d'alumine, puis, après oxydation en permanganate, plaqué en acétate de fer, séché et vaporisé sans pression, ne résiste ni au savon, ni aux hypochlorites, ni aux acides faibles, ni à la lumière.

Il en est de même si, à la place du sel d'alumine pour fixer le tannin, on emploie un sel d'antimoine.

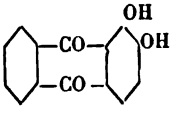
L'huile pour rouge n'augmente pas la solidité des nuances ainsi obtenues.

Le bioxyde de manganèse fixé sur tissu comme nous venons de l'indiquer, peut servir de mordant à diverses matières colorantes, en même temps que d'oxydant pour certaines amines aromatiques.

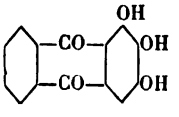
SUR LES RÉCENTS PROGRÈS DE LA CHIMIE DES COULEURS D'ALIZARINE

Par M. A BUNTROCK.

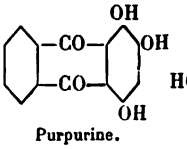
Il y a déjà longtemps que Liebermann et V. Kostanecki (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **18**, p. 2145 et **26**, p. 1574) ont établi la règle que, parmi les dérivés de l'anthraquinone, seuls les oxydérivés peuvent être utilisés pratiquement comme matières colorantes et encore seulement dans le cas où ils renferment au moins deux groupes d'hydroxyles dans la position ortho (position **1. 2**), position dite d'alizarine. En effet, cette règle s'applique à toutes les anciennes matières colorantes du groupe de l'alizarine, telles que, en dehors de l'alizarine même :



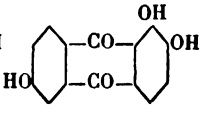
ses nitro-, amino-, sulfo-, etc., dérivés quinoléïques : orangé d'alizarine, grenat d'alizarine (alizarine cardinal), rouge d'alizarine S, vert d'alizarine, bleu d'alizarine, etc. De même les trioxyanthraquinones :



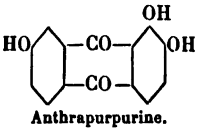
Brun d'anthracène.



Purpurine.



Flavopurpurine.



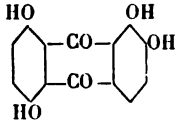
Anthrapurpurine.

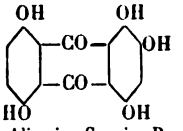
et leurs dérivés nitrés, quinoléïques, etc., tels que : orangé d'alizarine G, noir d'alizarine P, etc.

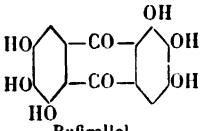
La règle de Liebermann et Kostanecki s'ap-

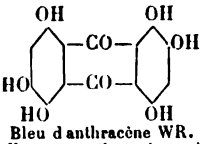
Digitized by Google

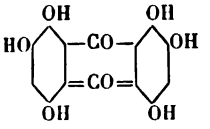
plique aussi parfaitement aux alizarines polyhydroxylés mises dans le commerce depuis 1890 :


Bordeaux d'alizarine.
(Tétra-oxyanthraquinone.)


Alizarine Cyanine R.
(Penta-oxyanthraquinone.)


Rufigallol.
(Hexa-oxyanthraquinone.)

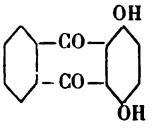

Bleu d anthracène WR.
(Hexa-oxyanthraquinone.)


Alizarine Cyanine RR.
(Hexa-oxyanthraquinone.)

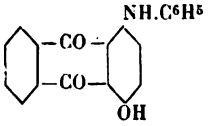
et à leurs divers dérivés. Toutes ces matières colorantes nécessitent des mordants métalliques pour se fixer sur la fibre.

Cependant les progrès récents de la chimie des couleurs d'anthracène ont montré que d'autres matières colorantes, à base d'anthraquinone qui ne renferment pas de groupes hydroxyles (OH) en position ortho, même celles qui ne renferment pas du tout de groupes hydroxyles peuvent avoir une grande valeur pour la teinture des matières textiles mordancées ou non. Il est, par conséquent, nécessaire de restreindre le principe de Liebermann et Kostanecki aux seuls dérivés hydroxylés, au lieu de l'étendre à toutes les matières colorantes, à base d'anthraquinone comme l'ont fait jusqu'ici tous les traités sur la chimie des couleurs !

Par exemple, comme Liebermann et V. Kostanecki l'ont déjà remarqué (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **18**, p. 2146), on ne peut, dans aucune condition, fixer sur la fibre le quinizarine; dont la constitution est :

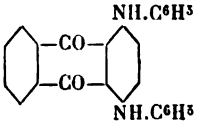


Ce corps répond ainsi tout à fait à la règle citée plus haut, puisque ses deux groupes d'hydroxyles sont dans la position 1 et 4. Mais si l'on fait agir, d'après le procédé des *Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer u. C°* (D. P. 86150), sur cette quinizarine, ne teignant pas, une amine aromatique tel que l'aniline l'*o*.- ou la *p*.-toluidine la xylidine, la naphtylamine, etc., additionnée d'acide borique, il se produit, entre 100 et 200° C., une condensation, et on obtient, avec élimination d'eau, un produit qui, si l'on emploie par exemple de l'aniline, a la constitution suivante :



L'acide sulfonique de ce produit de condensation a la propriété tout à fait surprenante d'être une matière colorante teignant les mordants, d'une façon intense, bien qu'il contienne un groupe d'hydroxyles de moins que la quinizarine elle-même. La laine chromée est teinte en bleu-vert par cette matière colorante qui ne renferme plus qu'un seul groupe d'hydroxyles. Mais la laine non mordancée elle-même est teinte en nuances bleu intense.

Si l'on fait agir l'amine, par exemple l'aniline, d'une façon encore plus énergique sur la quinizarine, le second groupe d'hydroxyle restant entre également en réaction, et l'on obtient un produit de condensation de la constitution suivante :



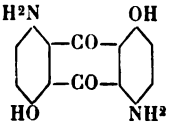
Le dérivé sulfoné de ce corps est une matière colorante d'un vert pur et il est mis dans le commerce par les Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer u. C° sous le nom de *vert d'alizarine cyanine* (*R.G.M.C.*, n° de l'Exposition, p. 84, et 1897, p. 114, 364, 378, éch. n° 21, 22, 23, 24, 104 ; 1898, p. 25). On teint avec cette matière colorante, soit en bain acide sans employer aucun mordant, soit sur laine chromée, soit enfin sur bain acide et l'on chrome ensuite. Les nuances des teintures obtenues d'après ces trois méthodes ne diffèrent pas essentiellement. Ceci s'explique par le fait que la matière colorante ne possède plus la véritable propriété de teindre à l'aide de mordants, chose dont il ne faut pas s'étonner autrement, vu l'absence totale de tout groupe hydroxyles. Pourtant, cela n'est pas un désavantage, en tant qu'il s'agit de l'emploi de la matière colorante pour des fibres animalisées, attendu que, même teinte à l'acide, elle résiste d'une façon remarquable aux acides, au foulage, et notamment à la lumière.

Le procédé de condensation des oxyanthraquinones avec des amines a été appliqué par R. E. Schmidt des Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer u. C° à d'autres oxyanthraquinones et aux polyoxynaphtalènes. Un grand nombre de recherches, exécutées d'une manière très élégante, a permis de constater que l'existence d'un groupe d'hydroxyles, même dans l'autre noyau (dans les polyoxyanthraquinones) suffit pour donner la propriété de teindre sur mordant. La Badische Anilin- und Soda-Fabrik et les Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Bruning ont également exécuté des recherches dans cet ordre d'idées ; elles ont donné le meilleur résultat, comme nous le

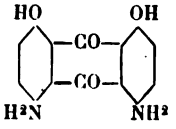
Digitized by Google

verrons dans des articles ultérieurs. Pour l'instant nous voulons démontrer que la théorie de la nécessité de OH en position ortho, mentionnée au début, n'est plus exacte; nous pouvons encore ajouter, à cet effet, un autre exemple pris dans une autre classe de nouvelles matières colorantes à base d'anthraquinone.

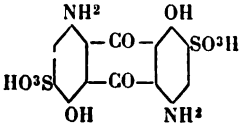
La *p*.-diaminoanthrarufine :



et la *p*.-diaminochrysazine :



servent de points de départ pour certains mono- et disulfacides, pour lesquels les Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer u. Cº (R. E. Schmidt) ont indiqué un certain nombre de méthodes de fabrication (par exemple dans les brevets allemands 96364, 103395, 110880, etc.). Ces sulfoniques, parmi lesquels, par exemple, le diaminoanthrarufinedisulfonique :



se trouvent dans le commerce sous le nom d'*alizarine saphirol B.* (*R. G. M. C.* : 1900, nº de l'Exposition, p. 83; et *R. G. M. C.*, 1898, p. 193, éch. nºs 35 et 45; 1899, p. 78, 174, éch. nº 46; 1900, p. 290, éch. nº 76). Ce sont des matières colorantes qui teignent la laine non mordancée, sur bain acide, en nuance d'un bleu pur et aussi vif que celui des teintures obtenues par les matières colorantes à base de triphénylméthane. Elles ont en outre l'avantage de résister d'une façon remarquable à la lumière et d'être faciles à égaliser. Avec ces qualités, l'industrie des nouvelles matières colorantes à base d'anthraquinone a conquis un nouveau domaine, savoir celui de la teinture de couleurs de combinaisons, dont les représentants les plus importants sont les couleurs dites « modes ».

Les matières colorantes possèdent également la propriété de teindre sur mordants non seulement la laine, mais encore le coton ; c'est ainsi que l'on obtient, sur les fibres végétales, avec les mordants d'alumine, des nuances extraordinairement pures, résistant bien à la lumière, avec les mordants de chrome des tons essentiellement verts et également très résistants.

Il résulte de ces exemples qu'une matière colorante à base d'anthraquinone peut posséder les propriétés les plus précieuses, non seulement sans renfermer des groupes hydroxyles dans la position de ceux de l'alizarine (ortho), mais même sans contenir aucun hydroxyle dans sa molécule.

SYNTHÈSE DE LA LUTÉOLINE (1)

Par M. le Professeur Dr KOSTANECKI.

La matière colorante de la Gaude (Reseda luteola) a été isolée par Chevreul (2) en 1832; il lui donna le nom de « lutéoline ». Moldenhauer (3), Schützenberger et Paraf (4), Rochleder et Breuer (5), enfin Hlasiwetz et Pfaundler (6) ont étudié ce colorant. Voici les principaux résultats des travaux de ces savants :

1º La lutéoline correspond à la formule de : $C^{20}H^{18}O^6$ (Moldenhauer), $C^{12}H^8O^5$ (Schützenberger et Paraf), $C^{15}H^{10}O^6$ (Hlasiwetz et Pfaundler).

2º Lors de la fusion de la lutéoline avec la potasse caustique, Rochleder et Breuer ont constaté la formation de *phloroglucine* (par la forme des cristaux, le goût, la réaction au perchlorure de fer, et par l'*analyse*), et d'acide pyrocatéchique (par la réaction au perchlorure de fer et l'*analyse*).

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1901.
(2) *Journ. de Chimie méd.*, vol. VI, p. 157 (*Berz. Jahrb.* XI, p. 260).
(3) *Ann. de Chimie et Pharmacie*, C. 180.
(4) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1re sér., 1861, p. 18.
(5) *Wiener akad. Ber.*, LIV (2 Abt.), p. 127 (*Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 602).
(6) *Journ. für practische Chemie*, 94, p. 94.

Il y a quelques années (1896), A.-G. Perkin (1) et Herzig (2) ont publié de nouveaux travaux concernant la lutéoline, et c'est précisément Perkin qui a prouvé que la formule de Hlasiwetz était exacte. Il constata qu'en acétylant la lutéoline on obtient un dérivé *tétra* acétylé; d'autres résultats étaient primitivement inexacts et n'ont été dirigés dans la bonne voie que par Herzig. En étudiant les dérivés alcoylés de la lutéoline, on trouva qu'elle donne des corps jaunes *tri*-alcoyliques, qui se laissent encore transformer en dérivés tri-alcoyl-monoacétyliques blancs. En introduisant le groupe éthyle dans la lutéoline, Herzig observa que, outre l'éther triéthylique, il se formait encore un corps incolore qui fut reconnu comme éther tétraéthylique de la lutéoline (3).

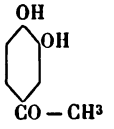
Se basant sur l'analogie de la lutéoline avec les colorants du groupe de la flavone et sur les résultats obtenus par Rochleder et Breuer, lors

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 69, 206 et 799.
(2) *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 29, 1013, et *Monatshrifte für Chemie*, 17, 421.
(3) *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 30, 656.

Digitized by Google

de la fusion avec la potasse caustique, Perkin donna à la lutéoline la formule de **1, 3, 3', 4'** tétraoxyflavone.

Récemment, lorsque nous avions déjà obtenu la lutéoline par synthèse, quoique pas encore à l'état de pureté absolue, Perkin (1) publia qu'il avait obtenu de l'acétopyrocatéchine :



en faisant réagir modérément de la potasse caustique sur la lutéoline. Si Perkin considère ce fait comme point d'appui pour sa formule de la lutéoline, cela s'explique de cette façon : Perkin admet que la scission de la lutéoline, analogue à celle de la chrysine, se ferait d'après les équations :

$$\underset{\text{Lutéoline.}}{C^{15}H^{10}O^6} + 3H^2O = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^6H^5(OH)^3} + \underset{\text{Ac. pyrocatéchine.}}{C^6H^3(OH)^2COOH} + \underset{\text{Ac. acétique.}}{CH^3COOH.}$$

$$\underset{\text{Lutéoline.}}{C^{15}H^{10}O^6} + 2H^2O = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^6H^3(OH)^3} + \underset{\text{Acétopyrocatéchine.}}{C^6H^3(OH)^2COCH^3} + CO^2$$

Si donc la lutéoline donne, à côté de la phloroglucine, d'un côté :

$$C^6H^3(OH)^2COOH + CH^3COOH$$

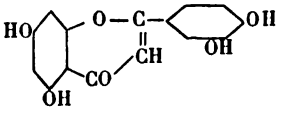
d'un autre côté :

$$C^6H^3(OH)^2COCH^3 + CO^2$$

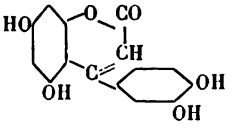
il serait à admettre qu'il y a dans la lutéoline une chaîne d'atomes de carbone, comme nous en trouvons dans l'acide benzoyle-acétique (voir Kostanecki : *Uber Chrysin*, *Ber. d. d. Chem. Ges.* **26**, 2903).

Combinons la formule de la phloroglucine avec celle de l'acide benzoyle-acétique; en éliminant deux molécules d'eau nous arrivons à :

I



II

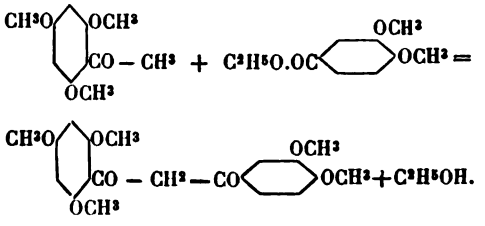


Les deux formules contiennent quatre groupes OH expliquant l'existence d'un dérivé tétracétylique.

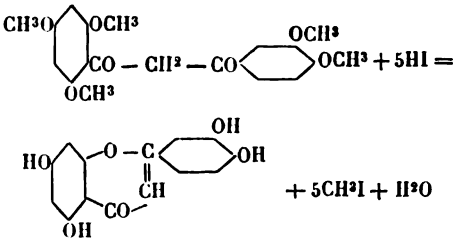
Vu l'analogie de la lutéoline avec les colorants du groupe de la flavone, on donnera la préférence à la formule I; toutefois, la formule II n'est pas à exclure, car l'analogie de la lutéoline avec les oxyflavones et oxyxanthones n'a pas encore été démontrée avec cette netteté connue chez la chrysine et l'apigénine. La lutéoline donne, comme les oxyflavones et oxyxanthones qui ont le groupe OH en ortho, du carboxyle, un éther triéthylique jaune, mais, à côté de celui-ci, nous trouvons l'éther tétraéthylique, ce qui est anormal. Pour démontrer l'analogie, il eût été d'une grande importance de voir si l'éther triéthylique de la lutéoline donne un sel de sodium jaune, difficilement soluble, mais nous ne trouvons aucune indication ni dans les travaux de Perkin, ni dans ceux de Herzig.

Par la synthèse de la lutéoline, l'exactitude de la formule I est prouvée. Nous sommes arrivés à la lutéoline d'une façon analogue à celle d'Emilewicz, Kostanecki et Tambor (1) pour obtenir la chrysine.

L'éther méthylique de l'acide vératrique agit, en présence de sodium métallique, sur l'éther triméthylique de la phloracétophénone avec formation d'une β-dicétone, la **2, 4, 6, 3', 4'** pentaméthoxybenzoylacétophénone :



En faisant bouillir ce composé avec l'acide iodhydrique, il se transforme, en se diméthylant, en lutéoline :



Action de l'éther éthylique de l'acide vératrique sur l'éther triméthylique de la phloracétophénone.

6 gr. d'éther éthylique de l'acide vératrique et 2 gr. d'éther triméthylique de la phloracétophénone sont fondus, puis on introduit dans cette masse 0 gr. 3 de sodium granulé. On chauffe pendant douze heures dans un bain d'huile (température du bain : 120°), puis on y ajoute de l'eau froide, on acidule par l'acide acétique et extrait à l'éther. La β-dicétone formée est retirée de l'éther par une solution de soude caustique diluée et reprécipitée par l'acide carbonique. On obtient des flocons presque blancs que l'on peut filtrer et sécher; toutefois, nous n'avons pas réussi à les faire cris-

(1) *Proceedings Chem. Soc.*, **15**, 242.

(1) *Ber. d. d. Chem. Ges.*, **32**, 2448.

Digitized by Google

talliser (1). Ils sont très solubles à l'alcool : de l'alcool dilué, ils se précipitent toujours huileux.

Naturellement nous étudions aussi ce composé, qui donne les réactions de la 2, 4, 6, 3', 4' pentaméthoxybenzoylacétophénone, dans l'espoir d'arriver à une synthèse possible de la quercétine (voir Kostanecki, *Ber. d. d. Chem. Ges.* **26**, 2905.)

Réaction de l'acide iodhydrique sur la 2, 4, 6, 3', 4' pentaméthoxybenzoylacétophénone.

En introduisant la dicétone finement pulvérisée dans de l'acide iodhydrique chaud (1,26), il se forme une huile qui, par une ébullition prolongée pendant quelque temps, se solidifie. Pour obtenir directement la lutéoline, il faut chauffer pendant assez longtemps. Le tout est alors introduit dans une solution de bisulfite de soude, puis on filtre le précipité, et fait cristalliser dans l'alcool dilué, jusqu'à ce que le produit soit uniforme au microscope, des aiguilles groupées autour d'un centre, exemptes de feuillets qu'on voit au commencement. Le produit obtenu avait le point de fusion 327° et avait les propriétés de la lutéoline ; toutefois, il n'était pas encore d'un jaune pur. Pour obtenir un produit pur, nous l'avons acétylé en le chauffant avec de l'acide acétique anhydre et de l'acétate de soude fondu, puis saponifié le dérivé tétracétylé.

La tétracétyllutéoline $C^{15}H^{10}O^{2}(OCOCH^{3})^{4}$ est peu soluble dans l'alcool et cristallise en splendides aiguilles brillantes, d'un blanc pur, qui fondent entre 222 et 224°.

$C^{23}H^{18}O^{6}$	Théorie	C	60,7	H 3,96
	Trouvé	»	60,95	» 4,27

Lutéoline $C^{15}H^{10}O^{6}$.

La saponification du dérivé tétracélylé de la lutéoline se fait en le chauffant avec l'acide iodhydrique. Nous avons repris par l'alcool le précipité formé en versant le liquide dans une solution de bisulfite de soude, et nous avons additionné cette solution de beaucoup d'eau bouillante. Nous avons obtenu de belles aiguilles brillantes, groupées concentriquement, qui, séchées à l'air, puis à 150°, donnent une perte de poids qui correspond à une molécule d'eau de cristallisation.

$C^{15}H^{10}O^{6} + H^{2}$	Théorie	$H^{2}O$	5,92	
	Trouvé	»	6,20	
$C^{15}H^{10}O^{6}$.....	Théorie	C	62,93	H 3,49
	Trouvé	»	62,99	» 3,73

Le point de fusion de la lutéoline naturelle a été déterminé par Moldenhauer en 1856 : il trouva qu'il était au-dessus de 320°. Depuis ce temps, le point de fusion n'a plus été déterminé. Par M. Vongerichten nous avons appris le point de fusion de la lutéoline obtenue du persil ; 326 à 328°. Notre lutéoline fond à 328-329°5, et donne toutes les réactions de la lutéoline : sublimation, coloration verte avec le perchlorure de fer, pourpre par l'amalgame de sodium + acide chlorhydrique, coloration dans l'acide sulfurique concentré (1), cristaux d'un beau jaune, la solution d'un jaune vert.

Finalement, nous avons aussi teint la lutéoline du persil de von Gerichten, la nôtre (synthétique) et l'extrait de gaude commercial sur les 19 mordants préparés par MM. Albert Scheurer et Brylinski (2), et obtenu des résultats absolument identiques. Citons principalement le beau jaune sur mordant d'alumine.

Ce travail a été fait avec la collaboration de MM. les Drs J. Tambor et A. Rozycki.

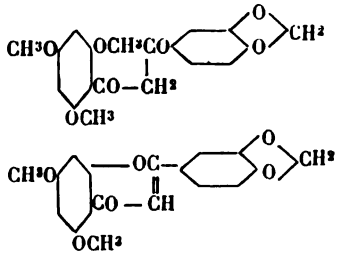
RAPPORT SUR LE TRAVAIL PRÉCÉDENT

Par MM. E. NŒLTING et G. FREYSS.

Les matières colorantes naturelles ont perdu beaucoup de leur importance industrielle. Les unes, comme l'alizarine, sont produites maintenant d'une manière plus économique par voie chimique ; d'autres, comme l'indigo, commencent à se ressentir de la concurrence du produit synthétique ; d'autres, enfin, la cochenille, l'orseille, le curcuma, le bois rouge ont dû céder la place à peu près complètement à des colorants artificiels. Seuls le campêche et les colorants jaunes ont encore des emplois relativement considérables. La constitution de l'alizarine et de l'indigotine est éclaircie depuis longtemps, et nous avons de nombreuses synthèses, surtout de cette dernière. La structure intime de la plupart des autres colorants actuels est encore obscure, malgré les nombreuses recherches scientifiques auxquelles ils ont été soumis depuis de longues années.

Le seul groupe dont la constitution soit entièrement éclaircie est celui des colorants jaunes, lutéoline, fisétine, quercétine, rhamnétine, etc. S'appuyant sur les travaux de nombreux savants et les siens propres, M. de Kostanecki a montré qu'on peut

(1) En faisant réagir l'éther éthylique de l'acide pipéronylique sur l'éther triméthylique de la phloracétophénone, nous avons obtenu une β-dicétone cristallisée. Chauffée avec l'acide iodhydrique, elle se transforme en un composé du groupe de la flavone :

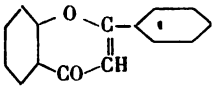


Nous n'avons pas réussi, malgré bien des essais, à transformer cet éther nettement en lutéoline, en le chauffant avec l'acide iodhydrique.

(1) Voy. von Gerichten, *Ber. d. d. Chem. Ges.*, **33**, 2334.
(2) *Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, 1897.

Digitized by Google

les considérer comme des dérivés d'une seule substance-mère, la flavone :



qu'il a aussi réussi à préparer par voie de synthèse.

La flavone est le chromogène de ce groupe de colorants, comme l'anthraquinone est celui du groupe des colorants de la garance.

Jusqu'à présent, aucun de ces colorants jaunes n'avait été produit par synthèse ; l'auteur du mémoire que vous avez soumis à notre examen vient de combler cette lacune.

En parlant de la phloroglucine et de l'acide vératrique, — substances que l'une et l'autre on avait obtenues artificiellement, — il est arrivé, par une série de réactions simples et nettes, à la production de la lutéoline. Il est évident que la méthode est trop coûteuse pour avoir une application industrielle, mais cela ne diminue pas son intérêt. C'est le premier pas dans une voie nouvelle où il y aura peut-être aussi à récolter, dans l'avenir, des résultats pratiques.

Nous sommes d'avis que l'auteur du mémoire « Lutéoline » a entièrement rempli les conditions requises pour l'obtention du prix n° 11, qui consiste en une médaille d'honneur, et nous nous proposons de demander à la Société industrielle de la lui accorder.

Nous demandons, en outre, l'insertion *in extenso* au *Bulletin* du travail couronné.

NOUVELLES COULEURS

Alizarine bleu ciel B (*Bayer*).

(*Éch. nos 25 et 26.*)

Ce colorant appartient à la série des alizarines saphirol et des verts d'alizarine cyanine (*R. G. M. C.*, 1897, 1898, 1899). Il en possède les excellentes qualités de solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis ; il les surpasse même sous ce rapport. Toutefois, s'il égalise mieux que le vert d'alizarine cyanine, il n'atteint pas l'unisson des alizarines saphirol.

Sans être précisément une couleur à mordant, l'alizarine bleu ciel B peut se fixer sur chrome, les nuances sont très peu rabattues et elles gagnent encore un peu en solidité sur les nuances directes obtenues sur bain acide. Les échantillons nos 25 et 26 permettent de se rendre compte du peu de différence existant entre les nuances obtenues par les deux modes de teinture.

L'échantillon n° 25 a été teint avec 10 °/₀ de sulfate de soude et 5 °/₀ d'acide sulfurique ; l'échantillon n° 26 a été d'abord mordancé avec 5 °/₀ de bichromate de potasse et 2 °/₀ de tartre, puis teint avec addition de 3 °/₀ d'acide acétique.

Outre les tons directs, l'alizarine bleu ciel B, convient très bien pour nuancer les autres colorants d'alizarine.

Coriphosphine O (*Bayer*).

(*Éch. nos 27 et 28.*)

Ce colorant basique, genre phosphine convient aussi bien à la teinture des cuirs qu'à l'impression du coton, de la laine et de la soie, et à la teinture du coton mordancé au tannin. Pour l'impression voici une formule :

20 gr.	coriphosphine O (Bayer).
100 —	acide acétique à 6° B. (30 °/₀).
100 —	eau.
600 —	épaississant d'amidon-adragante à l'acide acétique.
120 —	solution de tannin acide acétique 1 : 1.
1000 gr.	

Le tissu imprimé, est vaporisé 1 h. sans pression, passé en émétique, lavé et savonné 20' à 30° C. (éch. n° 27).

Pour teindre, on mordance en tannin-émétique et entre dans le bain du colorant que l'on porte à l'ébullition. On peut obtenir des réserves blanches en rongeant le tannin à la soude. Pour cela, on foularde, comme à l'ordinaire, en tannin puis en émétique, ronge à la soude et teint 1 h. 1/2 à chaud dont 1/2 à l'ébullition, avec 3 °/₀ de colorant, additionné de colle, d'émétique et de sulfate d'alumine. On lave, savonne, lave et sèche (éch. n° 28).

Héliotrope-rhoduline B (*Bayer*).

(*Éch. nos 29 et 30.*)

Cette nouvelle marque de rhoduline est plus solide à la lumière que l'ancien violet-rhoduline. Elle convient à la teinture du coton mordancé au tannin et tout particulièrement à l'impression du coton et aussi de la laine et de la soie.

Pour l'impression du coton on prend :

15 gr.	héliotrope-rhoduline B (Bayer).
100 —	acide acétique à 6° B. (30 °/₀).
195 —	eau.
600 —	épaississant d'amidon-adragante à l'acide acétique.
90 —	solution de tanin-acide acétique 1 : 1
1000 gr.	

L'héliotrope-rhoduline teint très bien le coton mordancé au tannin et rongé à la soude ; l'échantillon n° 30 est fait de cette façon et teint avec 3 °/₀ de colorant. Les nuances se laissent merceriser. Sur soie on a des nuances très vives, solides aux gaz sulfureux.

Benzo bleu solide BN (*Bayer*).

(*Éch. n° 31.*)

Il possède les mêmes propriétés que la marque B, toutefois sa solubilité est plus grande, et sa nuance plus pure, également il résiste mieux au vaporisage. Il se laisse ronger aux sels stanneux et à la poudre de zinc.

Brun anthracène acide V (*Cassella et Man. Lyon.*)

Cette couleur appartient à la série des couleurs anthracènes acides, des mêmes maisons, dont les

Digitized by Google

bonnes qualités sont bien connues (*R. G. M. C.*, 1898, p. 295). Sa teinture s'effectue de la même façon, c'est-à-dire sur bain de sulfate de soude (10 °/₀) et d'acide acétique (1 à 2 °/₀). On entre à tiède et monte lentement au bouillon; après 1 h., on ajoute 4 à 5 °/₀ d'ac. acétique, et, lorsque le bain est épuisé, 0,5 à 2 °/₀ de bichromate de potasse et fait encore bouillir 1/2 à 3/4 d'heure. Si l'eau est calcaire, on la corrige par une addition de 250 à 500 gr. d'oxalate d'ammoniaque par m. c.; dans ce cas, on peut supprimer l'addition de sulfate de soude.

Noir d'oxamine A (*Badische*).

Colorant direct diazotable, dont la nuance bleu foncé devient noire par copulation avec le β-naphtol et la *m.*-phénylénidiamine. La solidité à la lumière et au lavage devient alors très bonne, surtout avec le β-naphtol. La nuance directe vire au rouge par les acides; diazotée et copulée, elle résiste mieux; la résistance aux alcalis est la même pour la teinture directe et la teinture développée.

Bleu d'oxamine G, bleu d'oxamine BG (*Badische*).

Ces bleus se teignent sur bain de sulfate de soude (2 à 10 °/₀) au bouillon avec 0,5 à 3 °/₀ de colorant; pour les nuances claires, il est préférable de remplacer le sulfate de soude par 2 à 3 °/₀ de carbonate et 3 °/₀ de savon. Les nuances du bleu BG sont plus corsées que celles du bleu G; elles sont intermédiaires entres celles du *bleu d'oxamine B* et celles du bleu de phénamine G. La résistance aux acides et à la lumière est modérée, celle au lavage est bonne, on l'augmente encore par un traitement au sulfate de cuivre ou mieux sulfate de cuivre, bichromate et ac. acétique; toutefois les nuances pâlissent par ce traitement.

Les bleus d'oxamine se diazotent et se développent; avec le développeur R on a des violets très résistants à la lumière et aux acides; la nitrozamine donne le bleu BG, un vert grisâtre très solide au lavage.

Ces bleus conviennent aussi pour la mi-soie, la laine et la mi-laine.

Brun nitrazol-diamine T (*Cassella et Man. Lyon.*).

Il présente sur les anciennes marques des bruns nitrazol-diamine (*R. G. M. C.*, 1898, p. 301), l'avantage de donner, après copulation avec le nitrazol C, des nuances plus nourries et encore plus solides au lavage. Au lieu du nitrazol, on peut copuler avec la *p*-nitraniline.

Bleu péri pour laine B (*Cassella et Man. Lyon.*).

(*Éch. nos 23 et 24.*)

La solidité de ce bleu à la lumière et sa facilité de teinture nous engagent à compléter les brèves indications données dans notre dernier numéro (p. 85). Recommandé pour la teinture en pièces, il s'applique sans aucun mordançage; on teint sur bain de sulfate de soude (20 à 30 °/₀) et de bisulfate de soude (10 °/₀); on maintient le bouillon 1 h., on ajoute alors 5 °/₀ de bisulfate et maintient encore 1/2 h. à l'ébullition. Pour les tissus difficiles à pénétrer, on augmente le sulfate et diminue le bisulfate du début, mais on l'ajoute ensuite à plusieurs reprises pendant la teinture. Le bleu péri ne teint pas le coton. Sa résistance au décatissage, carbonisage, et aux alcalis est suffisante; il résiste bien au frottement et à l'eau, moins bien au soufrage.

Il peut être nuancé avec tous les colorants pour laine unissant bien : orangés, cyanols, etc.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 février 1901.*

Le secrétaire fait part au comité de la mort de M. Louis Durand, l'un des fondateurs de la maison Durand et Huguenin. M. Durand devait uniquement à son travail et à ses capacités la haute situation industrielle qu'il a occupée.

Membre, depuis de longues années, du comité de chimie, au sein duquel il comptait beaucoup d'amis, il fréquentait assidûment nos séances avant que la création de l'établissement de Saint-Fons l'eût appelé à Lyon, où il passa les dernières années de sa vie. L'industrie de l'impression lui doit la première application du zinc en poudre et nos bulletins renferment l'un de ses travaux concernant les phtaléines de l'acide pyrogallique.

Le comité exprime à Mme Durand, ainsi qu'à sa famille tout entière, si cruellement éprouvée depuis quelques années, les regrets profonds que lui cause ce nouveau deuil.

Le secrétaire propose de lever la séance en signe de deuil.

La séance est reprise à 6 heures.

M. Jules Brand a étudié l'action des diazoïques sur la laine. Il a constaté que les couleurs engendrées par copulation avec les diazoïques sur cette fibre, ainsi que la teinture de la laine par l'acide chromotropique donnent des nuances un peu ternies par suite d'une réaction secondaire des diazoïques sur la fibre animale, réaction qui fait l'objet de sa note et qui consisterait en une réduction. Il résulte de cette étude, comme fait accessoire que le dinitrodiazoaminobenzène peut servir d'indicateur dans l'analyse volumétrique aussi bien que la phénolphtaléine. — Le comité vote l'impression de cette note au Bulletin.

M. Stricker a fait un rapport sur une application des couleurs azoïques sur bistre de manganèse, décrite par MM. Félix Binder et Ch. Zundel, dans un pli cacheté du 15 septembre 1899. — Conformément aux conclusions du rapporteur, le comité de chimie demande l'impression du pli cacheté, suivi du rapport de M. Stricker.

M. Henri Bourry présente un rapport sur le nouveau mordant proposé par M. Camille Favre. — Le comité, approuvant les conclusions du rapporteur, demande l'impression du travail de M. Favre, suivi du rapport de M. Bourry. Le comité demande à M. Favre de vouloir bien envoyer des échantillons comparatifs pour l'insertion dans le Bulletin.

Concours au prix 31. — Devise *Quid novi?* L'auteur propose l'extraction, des tourteaux de colza, d'un albuminoïde végétal, dont le prix de revient serait dix fois inférieur à celui de l'albumine. C'est probablement de la légumine qu'il s'agit. — Le comité

Digitized by Google

prie l'auteur de lui adresser 500 grammes de produit pour faire les essais.

Concours au prix 35. — Devise *Aus der Praxis für die Praxis*. L'auteur propose, pour débarrasser les écrus des taches de graisse minérale provenant du tissage, de trier les pièces tachées et de les soumettre à un passage en eau, savon et ammoniaque, additionnés d'un liquide détersif, composé de :

400 c.c. éther,
400 c.c. benzène,
200 c.c. tétrachlorure de carbone.

Ce mélange coûte environ 1 fr. le litre. Il s'étale en nappe mince sur le bain de savon et finit par s'émulsionner. Le passage se donne dans une petite machine continue où la pièce reste un moment.

L'auteur voit la nouveauté de son invention dans l'ensemble de l'opération.

Mais il semble n'avoir pas très bien saisi les conditions du prix proposé par la Société industrielle, et qui manque de développement.

Le dégraissage ne doit pas former une opération à part, il ne doit pas exiger de triage supplémentaire, il doit au contraire rentrer dans l'une des opérations courantes du blanchiment et ne peut consister que dans l'addition d'une drogue, soit à l'acidage, soit à l'un des lessivages. L'acide phénique, proposé dans ce but, il y a quelques années, et qu'on ajoutait simplement à la lessive de soude, répondait bien à la donnée du prix, mais son action souvent irrégulière n'est pas radicale, et sous ce rapport il n'a pas résolu le problème, bien qu'il ait réalisé, dans la voie voulue, un progrès réel.

Le comité juge, en conséquence, que la solution proposée dans le travail intitulé *Praxis* ne répond pas aux exigences du prix 35, et décide le classement de cette demande aux archives.

M. Dépierre fait remarquer à ce propos qu'il a employé avantageusement, dans le même but, du kaolin saturé de trétrachlorure de carbone. Les pièces étaient vérifiées avant blanchiment et les taches apparentes badigeonnées avec cette pâte.

Le pli cacheté de M. Wilhelm, du 15 mars 1900, donne des détails supplémentaires sur une fabrication, enlevage sur bleu d'indoïne au tannin. — Renvoi à M. Grosheintz.

Dans un pli cacheté du 17 août 1900, M. Alb. Scheurer décrit une fabrication basée sur la production du phosphate de chrome sur uni à l'oxyde de chrome :

1° Le phosphate acide d'ammoniaque imprimé sur oxyde de chrome uni produit, par vaporisage, un phosphate de chrome vert étudié par M. Binder. On obtient ainsi un dessin vert sur fond oxyde de chrome grisâtre. On peut, à cette fabrication, associer un blanc enlevage. Le lactate stannique se prête bien à cet enlevage et permet d'obtenir une impression nette.

2° Lorsqu'on teint en bichromate la fabrication précédente, le fond, qui est de l'oxyde de chrome, se teint en mode-noisette (chromate de chrome), tandis que le phosphate vert résiste parfaitement à cette teinture. On obtient ainsi un dessin vert sur fond mode. — L'examen de ce pli, au point de vue des antériorités, est confié à M. Wehrlin.

M. Romann n'étant pas en mesure d'étudier le pli cacheté de MM. Binder et Zundel, le comité charge M. Cam. Schœn de cet examen.

Le pli cacheté de M. Bukowiecki, concernant un enlevage à la soude, glucose, glycérine et sel d'étain sur unis teints en colorants azoïques basiques au tannin, est renvoyé à l'examen de M. Grosheintz.

Une encre indélébile, devise *Encre indélébile*, est remise à l'examen de M. Jacquet.

Le secrétaire donne lecture d'un passage intéressant d'un article de la « Society of dyers », de Bradford, et qui concerne la Société industrielle de Mulhouse. — Communication de M. Jules Garçon.

Le secrétaire attire l'attention des membres du comité sur les trois intéressants volumes contenant les rapports du congrès international de physique à l'Exposition de 1900, dont M. Guillaume, secrétaire général des congrès, a fait don à la Société industrielle. — Le comité remercie l'auteur de son envoi.

M. Steiner propose l'échange du Bulletin avec la *Revue de la Société de physique de Paris*. — Adopté.

Le comité demande l'adjonction de M. Camille Favre.

M. Freyss fait part d'une propriété très curieuse du percarbonate de potassium qu'il a observée. Ce corps oxyde quantitativement l'aniline et la transforme en nitrobenzine.

Le secrétaire rend les membres attentifs à la conférence sur les radio-actifs, qui sera donnée pendant la séance mensuelle de la Société, le 27 février, par M. Bagard, maître de conférences à la Faculté des sciences de Dijon.

La séance est levée à 7 heures.

ROUEN. — *Séance du 12 octobre 1900.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Membres présents : MM. Reber père, président ; Benner, E. Blondel, A. Dubosc, Lailler père, Piequet, Ch. Reber, Hoffmann.

Au moment d'ouvrir la séance, le Président félicite en des termes empreints d'une chaleureuse sympathie notre collègue, M. Piequet, à l'occasion de sa récente nomination au grade d'officier d'académie. Cette distinction, dit M. le Président, est la légitime récompense des travaux intéressants dont M. Piequet a doté la chimie industrielle depuis un grand nombre d'années; elle est d'ailleurs aussi un juste hommage rendu au dévouement incessant que notre sympathique collègue témoigne aux divers intérêts de notre Société.

Le comité s'associe très vivement aux sentiments de son Président.

M. Piequet, très ému d'avoir été l'objet de nombreuses sympathies, répond qu'il fera toujours de son mieux pour se concilier l'estime et l'amitié de ses collègues.

L'ordre du jour indique l'ouverture du pli cacheté n° 605, de M. C. Kurz (1), ayant trait à la production de couleurs sur tissus. Par suite de la publication dans le numéro du 1er août dernier de la *Revue générale des Matières colorantes* d'un article se rattachant à cette même application nouvelle d'une couleur connue, M. C. Kurz réclame son droit de priorité.

A la suite d'un échange de diverses idées, le comité estime qu'il y a lieu d'affirmer le droit de M. Kurz, et, sur la proposition de M. Blondel, on décide de retourner le pli à son auteur en le priant de compléter son intéressant travail, afin de constituer un rapport détaillé appuyé d'échantillons de tissus. Ce rapport serait publié dans le Bulletin de la Société. M. Blondel veut bien se charger d'entretenir M. Kurz à ce sujet.

(1) Voir *R. G. M. C.*, p. 342.

Digitized by Google

Le comité prend ensuite connaissance d'un prospectus offert par la Manufacture lyonnaise des Matières colorantes et se rapportant au vert noir diamine N. Ce prospectus sera déposé aux archives. Remerciements aux donateurs.

La fin de la séance est consacrée à un intéressant échange d'idées sur les indigos naturels et dont la cause était la récente réclamation de divers teinturiers et indienneurs de la région contre l'élévation projetée du droit de douane applicable à l'indigo synthétique (1).

M. A. Dubosc émet divers aperçus d'un grand intérêt d'où il résulte que l'échange de semblables idées sur d'autres matières pourrait faire naître en certaines circonstances de nouvelles entreprises. Mettre en commun le fruit de leurs travaux et de leurs observations, il ne saurait y avoir de pensée plus louable pour les membres d'une Société qui a pour but d'aider les divers développements des industries nationales.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 23 novembre 1900.

L'ordre du jour de cette séance extraordinaire appelle la discussion de la question de la dénaturation fiscale des acides acétiques qui préoccupe justement à un très haut point le comité de chimie (2).

Aussi la plupart des indienneurs, des teinturiers et des chimistes de la région ont-ils tenu à assister à la séance.

Sont présents : MM. Jean Reber, président du comité de chimie ; Piequet, vice-président ; Blondel, M. Keittinger, Boissière, Benner, M. Lecœur, Balanche, R. Kœchlin, Germain, Morin, A. Dubosc, Monet, Le Roy.

Absents et excusés par lettre : MM. Chamont, Stackler et Autin.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

M. Blondel, 2e vice-président de la Société industrielle, qui s'est tout particulièrement consacré à l'étude de la dénaturation de l'acide acétique et a publié dans le Bulletin un travail documenté à ce sujet, préside cette séance du comité.

M. Blondel donne lecture d'un projet de lettre destiné à être adressé à M. le Ministre du Commerce. Dans cette lettre se trouvent exposées les observations que le comité croit devoir formuler à propos de la mesure fiscale de la dénaturation. Après échange d'observations et de considérations techniques diverses, successivement émises par plusieurs membres du comité de chimie, il est décidé que cette lettre sera remise au Ministre.

Le comité, à l'unanimité des membres présents, tient à déclarer publiquement qu'il considère les dénaturants proposés comme peu pratiques et incompatibles avec les nécessités de la technique industrielle. Le comité de chimie décide en conséquence de mettre d'urgence à l'étude la question d'un dénaturant présentant les qualités requises. Cette décision rallie également l'unanimité des suffrages.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

LUMIÈRE perfectionnée pour assortir les couleurs, par A. DUFTON et W. M. GARDNER (*J. Soc. Dyers & Colourists*, 1900, p. 238).

Tous les teinturiers savent par expérience que les couleurs peuvent changer d'apparence avec les conditions de l'éclairage.

Si deux pièces d'une même substance sont teintes avec un même colorant pour s'assortir à la lumière solaire, elles resteront à l'unisson à n'importe quelle lumière. Il en est autrement si l'on teint une pièce avec un colorant différent de l'autre : elles peuvent s'assortir à la lumière du jour et montrer des nuances différentes à l'arc électrique, au gaz, et inversement. D'où le besoin d'une lumière artificielle ayant le même caractère que la lumière du jour.

Certaines couleurs sont plus difficiles à assortir que d'autres. Par exemple les rouges et les jaunes offrent en général peu de difficultés et peuvent s'assortir à n'importe quelle lumière ; les bleus sont très incertains ; les gris, les bruns, les olives, etc., donnent encore plus de mal. Un examen spectroscopique attentif explique ces différences.

Une bonne nuance de rouge typique n'est transparente que pour la lumière rouge et absorbe tout le reste du spectre. Toutes les teintures jaunes laissent passer deux tiers de la lumière du spectre et leur absorption se confine au bleu et au violet. Il y a très peu de lumière jaune dans le spectre et la sensation du jaune est surtout due au mélange de rayons rouges et verts. Beaucoup de nos couleurs jaunes ont une absorption théorique parfaite.

Toutes les couleurs bleues transmettent non seulement la lumière bleue, mais aussi nécessairement du violet et du vert. De plus, tous les pigments et matières colorantes que nous avons examinés sont plus ou moins transparents pour la lumière rouge. Un colorant bleu qui serait opaque pour le rouge, l'orangé et le jaune et transparent pour le vert, le bleu, le violet, serait d'une grande valeur.

Les bleus brevetés (Hœchst) sont à présent les plus proches de ce bleu idéal.

Même toutes les couleurs vertes sont imparfaites, car elles transmettent un peu de rouge. Un vert théoriquement parfait serait opaque pour les extrémités rouge et violette du spectre.

Toutes les couleurs violettes sont nécessairement transparentes pour le bleu et le rouge à côté du violet.

Cette curieuse transparence pour la lumière rouge, que possèdent toutes les matières colorantes connues jusqu'ici, est la cause de la tendance de toutes les nuances foncées de présenter un aspect rougeâtre.

Les difficultés pour l'assortiment des couleurs sont principalement dues à cette transparence de tous les colorants pour la lumière rouge.

Si la lumière transmise par une couleur se confine à une partie du spectre, son aspect changera peu avec les différents éclairages ; les rouges, les orangés, et les jaunes rentrent dans cette catégorie. Il n'est pas possible de teindre un vert parfait ; mais en combinant un bon jaune avec un vert acide ou même du bleu patenté, la lumière donnée est presque entièrement limitée au vert du spectre, la quantité de rouge est très petite et la couleur restera verte sous un éclairage quelconque. La variation bien

(1) Voir *R. G. M. C.*, p. 72.
(2) Voir *R. G. M. C.*, 1900, p. 312.

Digitized by Google

connue des bleus à la lumière artificielle est causée par leur transparence pour le rouge. Toutes les couleurs bleues présentent une bande rouge de position et d'intensité variables qui neutralise une partie de sa couleur complémentaire dans le bleu vert et produit ainsi un état d'équilibre instable qui varie avec le caractère de la lumière incidente. La majorité des bleus sont plus rouges au gaz. Les bleus brevetés sont cependant plus verts, car ils transmettent peu de lumière rouge et sont très transparents pour les rayons verts. Un bleu, tout en transmettant beaucoup de rouge, peut conserver son caractère à la lumière du gaz s'il est très transparent pour le vert, comme dans le cas de l'indigo.

Les nuances claires sont en général difficiles à assortir; à la lumière du gaz qui manque de bleu et de violet, tous les roses deviennent plus jaunes; et les violets semblent plus rouges.

Le spectre des nuances tertiaires, brun, olive, est en général compliqué; mais quelques bruns ne sont que des rouges peu lumineux et montrent une bande foncée de rouge. Un olive peut de même être un vert dégradé.

Pour assortir les couleurs, il faut donc une lumière aussi voisine que possible de la lumière du jour.

La lumière du jour est d'ailleurs loin d'être constante; en passant dans l'atmosphère, la lumière du soleil perd une partie de ses rayons violets, bleus et verts, et le soleil devient plus rouge quand il s'approche de l'horizon et que ses rayons traversent une couche d'air plus grande. On ne se sert jamais de la lumière directe du soleil. Si possible on emploiera la lumière de la partie nord du ciel à cause de sa constance. Cette lumière diffère de la lumière solaire directe, elle contient un *excès* de rayons violets, bleus et verts, c'est-à-dire qu'elle est bleue. Nous avons essayé d'obtenir cette lumière par absorption directe en partant de l'arc électrique.

On considère généralement cette lumière comme rop violette; mais pour assortir les couleurs c'est à l'autre extrémité du spectre que se trouve le défaut de cette couleur. La lumière de l'arc n'est pas homogène, mais se compose de deux parties distinctes : 1° la lumière blanche intense du cratère; 2° la lumière pourpre de l'arc même caractérisée par deux bandes dans le violet. La lumière du cratère est presque identique à la lumière solaire directe et par suite, comparée à la lumière du ciel nord, elle est trop riche en rouge. La quantité du violet varie avec la longueur de l'arc; cette longueur est plus grande dans les lampes fermées dont la lumière est donc plus riche en violet. La transparence des couleurs pour le rouge exige que la proportion de lumière rouge soit très exactement ajustée; la quantité de violet est d'importance moindre.

Après de nombreux essais infructueux pour modifier la lumière de l'arc électrique, l'effet désiré a été atteint par l'emploi d'une solution étendue de sulfate de cuivre qui possède une absorption très nette pour le rouge intense qui s'étend en diminuant dans le vert jaune, et une grande transparence pour le bleu et le violet.

Le même effet peut s'atteindre en entourant l'arc électrique d'un globe coloré avec du bleu cuprique. Cette lumière supporte la comparaison directe avec la lumière du jour, ces deux lumières étant reçues simultanément sur un échantillon sans que l'on puisse constater de différence.

Discussion. — M. W. Ackroyd demande si les charbons étaient purs ou cuivrés, et si d'autres éclairages avaient été essayés. Il y a douze ou treize ans, il s'est livré à des expériences avec différentes lumières : arc électrique avec charbons ordinaires et avec charbons cuivrés, gaz, chandelle, etc. et un mémoire fut publié dans le journal de la Société en 1887 (en collaboration avec Crossley et Emmet). M. Frankland a observé qu'en appliquant un peu de bleu méthylène à des filés de coton teints avec un bleu direct (bleu-marine), avec l'intention d'obtenir une nuance plus verte, celle-ci devenait au contraire plus rouge. Cela dépendrait de la transparence du bleu méthylène pour le rouge. M. H. Grandage, qui préside la réunion, a eu le plaisir de voir l'appareil qui doit être essayé dans ses établissements. Il considère que MM. Dufton et Gardner ont ouvert une nouvelle voie à la science des couleurs. L'établissement d'une lumière étalon pour assortir les couleurs serait d'un grand avantage pour l'industrie de la teinture.

Les auteurs répondent ensuite aux questions et remerciements adressés pour leur communication. Ils ont employé des charbons purs et on peut corriger de même d'autres lumières : gaz incandescent, acétylène, lampe à huile incandescente. Avec les lumières très jaunes, la perte de l'intensité est très forte. M. Gardner rappelle ses essais de réfléchir la lumière sur une série d'écrans afin d'obtenir une lumière dispersée. Toutes les matières colorantes bleues et vertes furent essayées avant d'arriver au sulfate de cuivre, puis au verre coloré au cuivre. Il appuie aussi sur l'importance de l'examen spectroscopique des colorants et des teintures, et espère que le temps viendra où chaque teinturier aura son spectroscope dans la poche de son gilet.

R. L.

Le fait, constaté par M. Gardner, de l'absorption des rayons rouges par une solution étendue de sulfate de cuivre est loin d'être nouveau. L'emploi de cette solution est d'un usage courant dans les laboratoires de chimie à Paris pour remplacer les verres bleus, difficiles a se procurer, exempts de rouge ou de violet. Pour l'usage, on met la solution dans une bouteille plate et on regarde la flamme au travers. Je m'en suis servi, nombre de fois, pour les expériences du cours de chimie à l'École Polytechnique.

L. L.

INDICAN (Études récentes sur l'), par ED. SCHUNCK (*Chemical News*, 1900, p. 176).

Dans un mémoire, Hoogewerff et Ter Meulen ont décrit la préparation d'un glucoside cristallin incolore, à la place de l'indican amorphe, seul composé connu jusqu'ici capable de fournir de l'indigo.

Hazeurinkel a montré que l'indican en se décomposant par les acides, les enzymes, donnait de l'indoxyl qu'une oxydation subséquente convertit en indigo.

Après examen d'un échantillon de l'indican de Hoogewerff pour en vérifier les propriétés, Schunck conclut que son indican (α) était fort impur ou une substance différente de l'indican (β) de Hoogewerff; les deux produits présentent les propriétés suivantes :

1° L'α et le β-indicans sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther.

2° Les solutions de l'α-indican sont colorées en jaune par les alcalis, et donnent des précipités jaunes avec l'acétate de plomb, tandis que les sol. du β-indican restent incolores par les alcalis et

Digitized by Google

donnent des précipités blancs avec l'acétate de plomb.

3° Par l'action des acides concentrés et d'un agent oxydant faible sur l'α-indican il se forme du bleu d'indigo, du rouge d'indigo et un corps qui ressemble mais n'est pas identique au glucose, car il ne fermente pas ; tandis que le β-indican, par un acide et le perchlorure de fer, se décompose simplement en bleu d'indigo et glucose.

4° Après l'action des alcalis caustiques à l'ébullition sur l'α-indican, la décomposition acide de celui-ci donne surtout du rouge d'indigo et peu ou pas de bleu d'indigo, le β-indican ne s'altère pas par l'action des alcalis caustiques.

Il n'est pas impossible que le β-indican représente le produit de l'α-indican à l'état pur; mais cela n'est pas prouvé. Les extractions et évaporations pour la préparation de l'α-indican de Schunck ont été faites à froid, car aux températures supérieures à la température ordinaire, l'indican se transforme surtout en sol. aq. et ne se dédouble plus en bleu d'indigo. Au contraire Hoogewerff et Ter Meulen, emploient l'eau bouillante, l'alcool bouillant et même l'eau de baryte, et il n'est pas impossible que l'α-indican se métamorphose en β-indican, produit beaucoup plus stable. L'auteur cite, comme analogie, la décomposition de la chlorophylle, très instable en solution, en présence d'air et de lumière, en produits d'une stabilité remarquable, sous l'influence de l'ac. sulfurique ou de l'ac. chlorhydrique. D'ailleurs Schunck a montré, dans un cas analogue, que le glucoside de la garance ne préexistait pas tel quel dans la plante.

Schunck contredit enfin les expériences et les conclusions de Beyerinck, qui avait mis en doute la présence d'indican dans la gaude (*Isatis tinctoria*), et confirme l'identité des propriétés de ce composé avec l'indican du *Polygonum tinctorium*. Pour montrer la présence d'indoxile dans les extraits aqueux de feuilles de gaude, Beiyerinck avait obtenu, par l'action de l'isatine, de l'indirubine ou du moins une substance soluble en rouge dans l'alcool ; or, d'après Schunck il ne se forme pas toujours de l'indirubine mais il se dépose quelquefois une substance en cristaux microscopiques bleu foncé, que l'auteur a observée il y a des années. Cette substance, très stable à l'état solide, se dissout en bleu dans l'alcool mais en quelques minutes, cette solution se décolore et devient jaune.

Le dédoublement de l'indican a été attribué par certains à l'action de microbes, par d'autres, à une enzyme spéciale. Cependant ces agents ne rendraient pas compte de la décomposition observée par l'auteur dans un procédé spécial. On place une feuille de *Polygonum* ou d'*Isotis* dans l'eau et on congèle. Après fusion, on traite la feuille gelée par l'alcool froid ou bouillant, pour dissoudre la chlorophylle. Les parties de la feuille qui ont été parfaitement gelées apparaissent bleu foncé; celles qui n'ont pas été affectées par le froid intense sont presque incolores. On observe le même phénomène en plongeant les feuilles d'*Isotis* ou de *Polygonum* dans une solution d'alcool assez concentré; Beyerinck avait déjà décrit cette réaction sans l'expliquer suffisamment. R. L.

INDIGO (**L'industrie de l'**), par **CRISTOPHER RAWSON** (*The Englishmann*, de Calcutta, d'après *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1901, p. 75).

Afin de concourir, avec succès, avec l'indigo artificiel et les substituts de l'indigo, et pour mettre l'industrie de l'Inde sur une base solide, il est nécessaire de diminuer considérablement le prix de revient ; c'est-à-dire d'augmenter le rendement de la plante par hectare de terrain cultivé et la quantité d'indigo fournie par maund de plantes. Il n'est pas douteux que cela puisse se faire, mais un succès complet exige la coopération des acheteurs, des agents et des planteurs.

Contrairement à ce que disent plusieurs lettres parues récemment dans la presse anglaise, et bien qu'on n'ait rien publié à ce sujet depuis trois ans, l'*Association des Planteurs d'indigo du Béhar* a fait faire de nombreuses recherches sur la culture et la fabrication de l'indigo dans le district de Mozufferpur.

Une autre société, le *Syndicat pour le perfectionnement de l'indigo*, s'est livrée à des expériences analogues à Dulsing Seraï. Une des grandes difficultés à l'introduction d'un procédé perfectionné pour la production de l'indigo est l'attitude des acheteurs

Aussitôt qu'un composé « chimique » quelconque est ajouté au liquide pendant la fabrication, le produit est appelé indigo breveté ou « chimique » et regardé avec suspicion par les acheteurs de Calcutta; et même, à qualité supérieure, il n'obtient pas les prix de l'indigo fourni par le procédé ordinaire. Par exemple, l'addition d'acide sulfurique ou chlorhydrique améliore beaucoup le produit ; on a insinué que l'usage d'acide affaiblissait le tissu teint avec l'indigo ainsi obtenu. Or cet acide n'existe pas dans l'indigo et serait, en tout cas, neutralisé par la chaux ou l'alcali de la cuve de teinture. D'ailleurs il est un moyen bien simple pour déterminer la valeur d'un indigo, c'est de l'analyser.

Pendant la dernière saison plusieurs fabriques du Béhar ont fabriqué de l'indigo par le procédé du « *soufflage* ». Il consiste à oxyder les liqueurs en forçant de l'air dans des tubulures perforées disposées à la partie inférieure de la cuve, au lieu d'oxyder par battage d'air, au moyen de roues. De cette façon on augmente de 20 à 25 % la quantité de couleur obtenue sans l'addition d'aucun produit chimique. On peut se servir, pour cette opération, de machines à air comprimé ou de ventilateurs à vapeur. Dans ce dernier cas, l'élévation de la température du liquide cause la précipitation d'un peu de carbonate de chaux, que l'on peut d'ailleurs dissoudre par addition d'un peu d'acide sufurique. Si l'on augmente la quantité d'acide employée, la qualité de l'indigo est supérieure à celle que donne le procédé ordinaire, et le travail est facilité dans les opérations subséquentes. Cet indigo est aussi supérieur à celui que donne le battage à la roue car il contient un peu plus de rouge d'indigo.

Il ne faut pas juger de ces perfectionnements par la qualité de l'indigo de la dernière récolte, car les installations, encore dans la phase expérimentale étaient insuffisantes pour la production. R. L.

COULEURS SOUFRÉES (**Sur l'analyse des**), par **ALEXANDRE MEYENBERG** (*J. Soc. Dyer and Colourists*, 1901, p. 61).

Les résultats de l'auteur ne s'accordent pas avec ceux de Sunderland (*R. G. M. C.*, **5**, p. 85). Ce dernier emploie la méthode de Richardson et Aykroyd : le colorant est précipité avec les sulfures et polysulfures, au moyen de sol. ammoniacale de chlorure de zinc. On détermine le sulfite et le thiosulfate dans la liqueur : on ajoute d'abord une sol titrée d'acide jusqu'à neutralité à l'orangé, puis l'on

Digitized by Google

verse la sol. dans une sol. titrée d'iode jusqu'à décoloration (en présence d'amidon), et enfin on titre de nouveau avec un acide, avec l'orangé comme indicateur ; cette dernière acidité due au bisulfate et à l'acide iodhydrique formés par le bisulfite, permet de déterminer, avec la valeur en iode, les quantités de sulfite et d'hyposulfite dans la solution.

On dose le sulfure dans le précipité par acidification et distillation de l'hydrogène sulfuré que l'on recueille, puis le soufre dans le résidu séché par extraction au sulfure de carbone.

Un des dangers de cette méthode est dans l'oxydation du précipité (couleur, sulfure de zinc et soufre) souvent difficile à filtrer, par l'action de l'air, en présence de la solution alcaline. De plus, je considère comme possible, la fixation de sulfite par la couleur, sous forme d'ac. thiosulfonique. Dans la décomposition du précipité par les acides, ce groupe est capable de fournir de l'ac. sulfureux, ce qui entraînerait la destruction d'une quantité correspondante de sulfure :

$$2H^2S + SO^2 = 3S + 2H^2O$$

Aussi nous préférons employer une méthode analogue à celle qu'on a proposée récemment pour le dosage des sulfures en présence de sulfites et thiosulfates, et qui consiste à doser le sulfure par distillation dans un courant d'ac. carbonique en l'absence d'air; on recueille l'hydrogène sulfuré dans une solution titrée d'iode. Cette décomposition est facilitée par l'addition à la liqueur d'une sol. de borax ou d'ac. borique qui n'agissent pas dans ces conditions sur le sulfite ou le thiosulfate. La décomposition des sulfures et polysulfures est complète, mais beaucoup plus lente, en présence de couleur soufrée.

Dans la plupart des cas, on obtient comme résidu de cette distillation, une solution presque incolore et contenant un précipité noir. On filtre et titre le sulfite et thiosulfate dans la solution. Le résidu séché est extrait au sulfure de carbone, ce qui donne le soufre libre; le résidu pesé donne le colorant pur.

L'appareil employé se compose d'un ballon à fond plat d'environ 150 c. c. de capacité ; un tube y arrive à la partie inférieure, pour l'introduction de CO^2. On fixe aussi dans le bouchon un petit entonnoir à robinet et un tube pour la sortie des gaz; ce dernier communique à un condensateur dont l'autre extrémité est reliée à trois tubes Volhard; les deux premiers contiennent une sol. titrée d'iode, le troisième une sol. titrée de thiosulfate de sodium. L'air est d'abord chassé de l'appareil par un courant de CO^2; la sol. d'une quantité pesée de couleur dans de l'eau chaude est ensuite introduite dans le ballon par l'entonnoir à robinet, et l'on fait suivre d'une solution de une partie d'ac. borique ou de trois parties de borax dans de l'eau chaude.

Puis on chauffe le ballon dans un bain d'huile à 120° C. en faisant passer un courant lent d'ac. carbonique jusqu'à ce que tout l'hydrogène sulfuré ait été chassé. Voici les résultats obtenus avec quelques couleurs, comparés avec ceux de Sunderland :

	COULEUR PURE. — Meyenberg.	THIOSULFATE DE SODIUM		SULFURE DE SODIUM		SULFITE de SODIUM
		Meyenberg.	Sunderland.	Meyenberg.	Sunderland.	
Noir immédiat FF	37 %	38-40 %	6,4 %	8-9 %	Point.	Point.
— V	37 —	—	—	12,7 —	—	—
Noir sulfanile B	31 —	—	3,68 %	—	—	—
— G	27 —	50 %	—	1,8-2 %	—	—

Il m'est impossible d'expliquer ces différences considérables.

La classification en couleurs au *sulfure* et couleurs au *thiosulfate* ne semble donc pas justifiée; d'ailleurs je ne puis confirmer les différences de propriétés tinctoriales de ces soi-disant deux classes; et le thiosulfate n'a pas plus d'action dans la teinture que le sel commun ou le sulfate de sodium.

Les propriétés des couleurs soufrées sur la fibre indiquées par M. Sunderland ne sont pas non plus toutes correctes. Il est vrai que certains noirs au sulfure virent au bleu par l'eau oxygénée, mais cette réaction n'est pas générale : le noir au soufre T, le noir katigène et le noir solide de Clayton s'altèrent fort peu, et le changement n'est pas très net dans les autres cas, quand il s'agit des couleurs fixées.

De plus, l'ac. sulfurique ne donne pas seulement, sur la fibre teinte, des bleus verts, mais des colorations très diverses et souvent caractéristiques.

L'hydrosulfite de sodium qui, d'après lui, serait sans action, dégrade le noir d'aniline et les noirs au sulfure en brun clair, et la couleur reparaît par lavage.

L'action de l'ac. chlorhydrique et du chlorure stanneux diffère de celle de l'hydrosulfite par la rapidité très différente, suivant les noirs, avec laquelle la couleur se reforme ; la nuance obtenue variant souvent de la nuance primitive; et en chauffant avec une solution d'ammoniaque, on obtient des solutions colorées.

Le tableau qui suit permettra d'identifier facilement les divers colorants noirs. D'après les réactions, les onze couleurs indiquées se rangent en trois groupes :

1° Noirs : Vidal, Saint-Denis, pour teinture croisée et éclipse;

2° Noirs : immédiats et sulfaniles;

3° Noirs : katigène, au soufre T et solides de Clayton.

La meilleure méthode pour distinguer entre les noirs d'aniline et les noirs au soufre est publiée dans le *Leipziger Färberzeitung* et consiste à traiter un échantillon avec une solution à parties égales de chlorure stanneux et d'ac. chlorhydrique concentré ; on recouvre le tube à essai d'un chapeau de papier filtre sur lequel on a déposé une goutte d'une sol. d'acétate de plomb. Un noir au sulfure forme sur le papier un cercle noir de sulfure de plomb, surtout si on l'humecte d'une goutte d'ammoniaque diluée. L'ac. chlorhydrique employé doit être exempt d'arsenic.

Digitized by Google

Discussion. — M. Knecht regrette l'absence de M. Sunderland. Il approuve l'emploi du terme « couleurs au thiosulfate » pour les couleurs brevetées par MM. Green et Meyenberg.

		Noir immédiat V.	Noir immédiat G.	Noir immédiat EF.	Noir Vidal (vieux).	Noir Saint-Denis.	Noir pour teinture croisée	Noir katigène.	Noir au soufre I.	Noir sulfanile Gr.	Noir éclipse B.	Noir solide de Clayton BM.	Noir d'aniline.
Solution alcaline d'eau oxygénée.	Solut.	Presque incolore.	Vert sale plus bleue.	Presque incolore.	Vert clair.	Vert clair,	Bleu verdâtre. terne.	Presque incolore,	Presque incolore.	Incolore.	Vert bleuâtre clair.	Noirâtre pâle.	Brunâtre pâle.
	Fibre.	Plus bleue.	Violet noirâtre.	Plus bleue.	Vert plus clair.	Olive vert presque tout enlevé.	Vert clair presque tout dissout.	Pas de changement.	Pas de changement.	Plus bleue.	Plus bleue.	Pas de changement de nuance.	Brunâtre.
Ac. sulfurique concentré.		Violet noir. Facilem. soluble.	Facilem. soluble.	Viol. noir à violet bleuâtre. Fac. sol.	Noir olive. Peu sol.	Noir olive foncé. Peu sol.	Noir violet foncé. Peu sol.	Noir violet foncé. Peu sol.	Noir verdâtre Peu sol.	Noir violet. Facilement sol.	Noir bleu. Pas très soluble.	Noir assez soluble.	Noir brunâtre
Hydrosulfite.....		Tous : brun clair, la couleur reparait complètement par lavage.											
Chlorure d'étain et Acide chlorhydrique.	Fibre.	Brun clair.	Brun foncé.	Brun clair.	Brun foncé.	Brun foncé.	Brun clair.	Brun clair.	Brun clair.	Brun clair.	Brun clair.	Brun foncé.	Noir brun.
	Après lavage.	Noir violet.	Noir brun.	Noir violet.	Olive foncé.	Olive.	Olive foncé.	Noir.	Noir.	Noir violet.	Noir olive.	Brun foncé.	Pourpre noirâtre.
Fibre lavée de l'essai précédent dans l'ammoniaque diluée à chaud.		Solution violette.	Solution presque incolore,	Solution légèrem. violette.	Solution presque incolore.	Sol. bleu. noirâtre.	Solution bleue.	Solution incolore.	Solution incolore.	Solution violette.	Solution bleue.	Solution presque incolore.	Solution incolore.

R. L.

FILÉS DE COTON. — Accroissement de la production de la ville de Fall-River-Mass. U. S. A.

MM. W. B. M. Chase et Cie viennent de publier un rapport très soigné sur la situation financière des usines de Fall-River.

Ce document montre que pendant les deux dernières années on a installé 119.046 broches de filature ayant coûté plus de 10 millions de ps. (2 millions de dollars).

Les trente sociétés par actions faisant l'objet de ce rapport ont un capital total de $ 18.225.000 (91.125.000 fr.).

Le nombre total des broches est actuellement de 2.287. 594; au lieu de 1.416.872 broches en 1888.

En cette même année (1888), le capital total n'était que de $ 14.710.000 (73.550.000 fr.).

Fall-River, Mass. U. S. A., 19 février 1901.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Préparation des aldéhydes aromatiques [*Walter*] (B. F. 304695, 28 oct. 1900-28 janv. 1901).

Fixation de la fécule et des amidons [*Gasmann Engel*] (B. F. 304434, 11 oct. 1900-9 janv. 1901).

L'auteur emploie, comme fixateurs, la fécule sur la fibre, les produits obtenus par l'action du chlore, des hypochlorites de l'ozone et des oxydants sur la fécule et les amidons, selon les D. P. 70012, 88447, 95765, 103399 et 70326.

Acétylphénylglycine-*o*.- carboxylé [*Badische*] (B. F. 301791, 1er oct.-20 déc. 1900).

I. 240 k. phénylglycine carbonate de Na neutre sont dissous dans 1000 lit. d'eau; on refroidit et ajoute 120 k. anhydride acétique; après 1 h. de repos, on précipite le dérivé acétylé par addition de 250 k. SO^4H à 40° B.

II. Agiter 120 k. anhydride acétique et 195 k. phénylglycine-*o*.-carboxylé dans une solution de 170 k. CO^3Na^2 dans 1000 lit. d'eau.

Produits dérivés d'amines aromatiques [*Badische*] (B. F. 304820).

100 k. $\alpha_1\ \alpha_2$ naphtolsulfo de Na sont chauffés 12 h. à 150° C., en autoclave, avec 1000 k. d'une solution à 10 % de sulfite de monométhylamine et 100 k. de monométhylamine à 30 %. L'ac. monométhylnaphthylamine formé cristallise, on le sépare d'un peu de naphtolsulfo non transformé, par un traitement alcalin et on récupère par distillation, l'excès de monométhylamine.

Chlorures et anhydrides d'ac. carbonique [*v. Heyden*] (B. F. 304117, 28 sept.-28 déc. 1900).

Action des chlorures d'ac. sulfoniques sur les sels carboniques correspondants desséchés.

$$C^6H^5.SO^2Cl + CH^2COONa = CH^3COCl + C^6H^5SO^3Na.$$
$$C^6H^5SO^2Cl + 2CH^3COONa = (CH^3CO)^2O + C^6H^5SO^3Na + NaCl.$$

Dérivés du naphtalène contenant de l'azote [*Cie Par.*] (B. F. 303923, 20 sept.-20 déc. 1900).

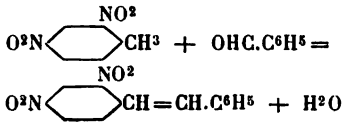
100 p. β-trinitronaphtalène chauffées au b.-m. en remuant, avec 100 p. NaOH à 20 %, s'y dissolvent peu à peu en brun. On filtre, précipite la solution par HCl, lave et sèche la poudre brune qui est soluble dans l'alcool et le carbonate de soude.

Produits nouveaux de la série du stilbène [*Bayer*] (B. F. 304749, 22 oct. 1900-22 janv. 1901).

On fait réagir les aldéhydes aromatiques en présence d'ammoniaque ou d'amines sur les hydro-

Digitized by Google

carbures contenant un groupe méthyle et au moins $2NO^2$



BIBLIOGRAPHIE

LEÇONS DE CHIMIE, PHYSIQUE PROFESSÉES A L'UNIVERSITÉ DE BERLIN, par M. J.-H. VANT'HOFF, traduit de l'allemand par M. Corvisy, 3 vol., 1898-1900 ; 23 fr., avec un portrait de l'auteur.

Sans la science, l'industrie ne serait pas ce qu'elle est. Peu importe, que l'invention pratique suive ou précède la théorie scientifique, le point à noter et à retenir, c'est que les spéculations les plus élevées des savants, si elles n'ont pas toujours une répercussion immédiate dans la technique, sont néanmoins indispensables aux progrès industriels.

En nous restreignant à notre domaine, que serait aujourd'hui l'industrie des couleurs sans la théorie dite atomique, d'abord limitée aux recherches des savants dans leur laboratoire, aujourd'hui répandue dans des usines chimiques, où elle guide l'industriel dans ses réactions.

Sans doute, la chimie physique n'a pas encore opéré de révolution comparable à celles occasionnées par son aînée ; hardi serait celui qui nierait son influence future ; des événements lointains peut-être, mais inévitables, se chargeraient de le démentir. Voilà pourquoi il faut remercier le traducteur M. Corvisy et l'éditeur, M. Hermann, d'avoir mis à la disposition des chimistes français, une traduction du savant ouvrage de M. Vant'Hoff. Une analyse détaillée de ce livre de haute sience ne serait pas de mise ici ; disons seulement que le premier volume est consacré à la *Dynamique chimique*, le second à la *Statique chimique* et le troisième aux *Relations entre les propriétés et la composition.*

L. L.

ÉCHOS ET NOUVELLES

Statistique des brevets. — Les demandes de brevets en Grande-Bretagne en 1899 ont présenté une diminution sur les deux années précédentes ; de 30952 en 1897, elles sont tombées à 27650 en 1898 et à 25786 en 1899. Les brevets concernant la chimie organique accusent une augmentation.

Sur les 25786 demandes en 1899 la Grande-Bretagne et ses colonies comptent pour 17413, l'Allemagne pour 2921, la France pour 1031, les États-Unis pour 3022.

Association des teinturiers de Bradford. — Les profits nets de cette société pour l'année finissant le 31 déc. dernier, ont été de 10398750 francs (les bénéfices des quinze mois précédents étaient de 10175440 fr.) Les directeurs de la compagnie proposent de payer un dividende de 9 °/₀ sur les actions ordinaires et d'ajouter 1129500 fr. (45000 £) aux fonds de réserve, qui sont ainsi portés à 2510000 fr. (100000 £). [*The Dyer.*]

Décisions de la douane aux États-Unis. — Les colorants dérivés du goudron de houille nommés « noir d'alizarine » « noirs d'alizarine GA et F » qui ne proviennent ni de l'alizarine ni de l'anthracène doivent payer un droit d'entrée de 30 °/₀ *ad valorem.*

Tandis que l'acide ou l'anhydride phtalique est exempté (§ 464 du tarif actuel), l'acide tétrachlorophtalique et son anhydride sont tarifés à 25 °/₀ de la valeur. (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1901, p. 79.)

La récolte de l'Indigo dans les Indes (*J. Soc. Dyers and Colourists*, 1901, p. 26). — Voici les prévisions pour la récolte de l'indigo dans les provinces du Nord-Ouest, pour 1900, publiées par l' « India office » :

Les prix relativement favorables obtenus aux ventes de l'année dernière ont encouragé les semailles et la surface cultivée en indigo s'est élevée à 112800 hectares, présentant une augmentation de 17 °/₀ sur l'année précédente ; cette surface reste cependant inférieure de 25 et 18 °/₀ aux moyennes des cinq et des dix dernières années. Les premières prévisions publiées le 12 juillet faisaient espérer une bonne récolte ; mais le manque de pluie en juillet et dans la première moitié d'août a beaucoup retardé la croissance de la plante ; aussi on n'espère plus qu'une récolte allant de 62 à 87 °/₀ de la normale, tandis que dans la dernière semaine de juin, on l'estimait de 75 à 90 °/₀. Le rendement est évalué à 47293 caisses (*maunds*), c'est-à-dire une augmentation de 75 °/₀ sur les estimations de l'année dernière. Le rendement de l'année resterait cependant inférieur de 12 et de 7 °/₀ aux moyennes des cinq et dix dernières années.

L'Association des teinturiers et apprêteurs de Leeds et District. — « The Leeds and District Worsted Dyers and Finishers, Association Limited » qui vient d'être enregistrée, comprend les maisons suivantes : Hobroyd's Limited ; Joseph Lowden and Co ; C. Hellewell and Son ; Threapleton Bros ; J. et J.-A. King ; Scott et Rhodes, Ld.-C.-W. Wade, J. Bannister et Son, Frank Spence, C.-E. Earnshaw et Co. Le capital en actions est de 4 millions et demi (180000 £) divisé en 80000 actions préférentielles et 100000 actions ordinaires de 25 fr. (1 £).

NUMÉRO SPÉCIAL

DE L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900.

Les abonnés dont l'abonnement pour 1901 a été renouvelé recevront le numéro spécial de l'Exposition en même temps que celui-ci par *pli recommandé.*

Les abonnés nouveaux pour 1901, inscrits *avant le 1er juin* recevront aussi comme prime, un exemplaire du numéro spécial.

Nous rappelons que le numéro spécial de l'Exposition est envoyé *gratuitement à nos seuls abonnés.*

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue.*

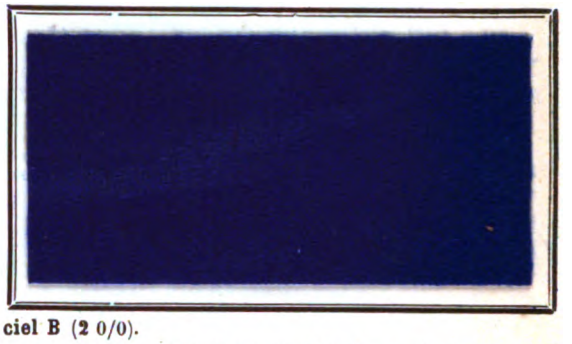
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 52. Tome V. 1er Avril 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IV.

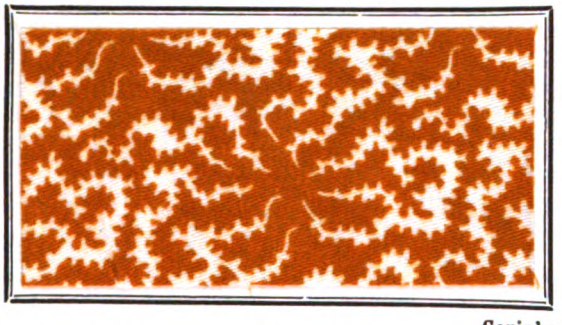
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.

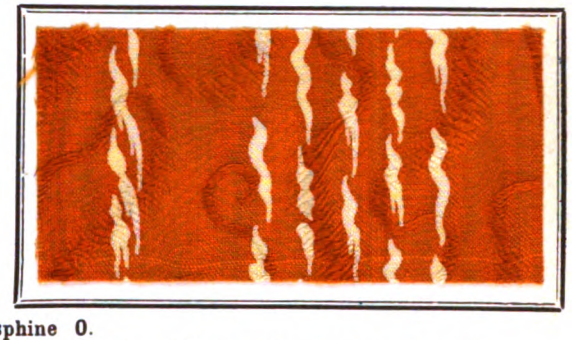


Alizarine. Bleu ciel B (2 0/0).

N° 25. — Sur laine non mordancée.

N° 26. — Sur laine mordancée au chrome.

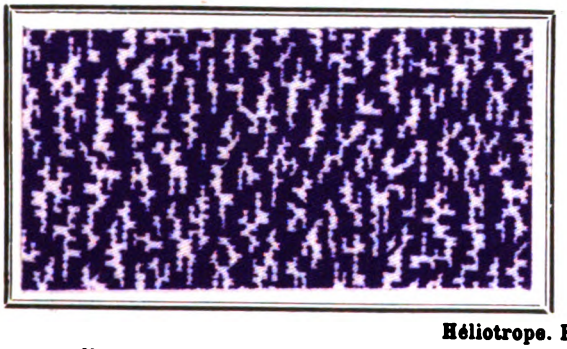


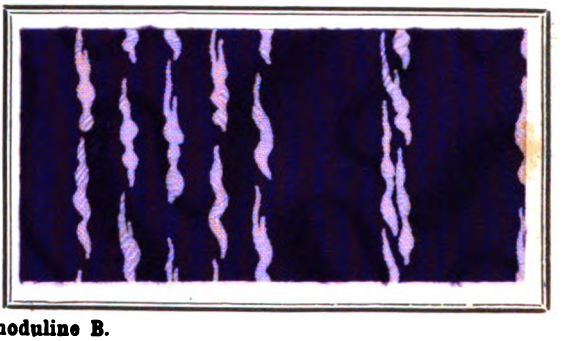


Coriphosphine O.

N° 27. — Imprimé sur coton au tannin.

N° 28. — Teint sur tannin rongé à la soude.

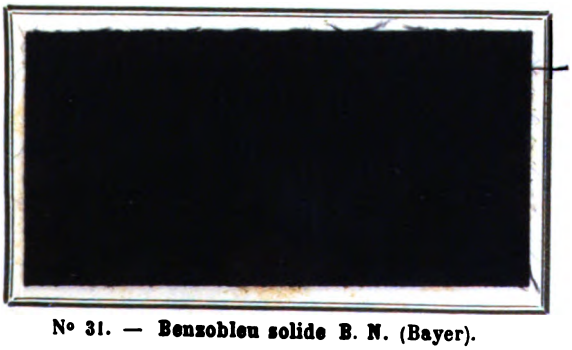




Héliotrope. Rhoduline B.

N° 29. — Imprimé sur coton au tannin.

N° 30. — Teint sur tannin rongé à la soude.



N° 31. — **Benzobleu solide B. N.** (Bayer).

N° 32. — **Bleu marine Victoria sur laine** (3 0/0).

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

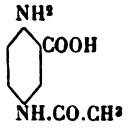
5e Année — N° 53. — Tome V — 1er mai 1901

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE DES COULEURS ORGANIQUES ARTIFICIELLES

Par le Dr A. BUNTROCK.

Matières premières et produits intermédiaires.

Il existe nombre de brevets qui ont pour but la préparation de certaines amines propres à la fabrication des couleurs azoïques. Il s'agit généralement de *p*.-diamines monoacétylées qui sont diazotées et combinées avec des composants appropriés en colorants monoazoïques. On peut de ces derniers, par saponification, diazotage prolongé et copulation, obtenir aussi des colorants disazoïques et polyazoïques. C'est ainsi que les Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cº (D. R. P. 104495) obtiennent, par nitration de l'acide *m*.-acétaminobenzoïque en solution sulfurique, un acide nitroacétaminobenzoïque qui se transforme lors de la réduction en :



acétyl-*p*.-phénylènediaminecarbonique. L'entrée du groupe NO^2 en position para au groupe acétamino est en ce sens intéressante qu'ordinairement, lors de la nitration d'acide *m*.-acétaminobenzoïque avec de l'acide nitrique concentré de 1,54 poids spéc., le groupe nitro intervient en position ortho dans le groupe acétamino. La même maison (D. R. P. 109609) produit en outre avec les **1.4**-naphtylènediaminesulfoniques, par ex. l'acide **1.4**-naphtylènediamine-**6**-sulfonique (qui peut être désigné aussi comme acide **1.4**-naphtylènediamine-**7**-sulfonique) par l'action d'anhydride acétique sur la solution aqueuse du sel de sodium de l'acide diaminosulfonique en question, à 40-50° — des monoacétylnaphtylènediaminesulfoniques, qui peuvent être également employés comme matières premières pour la préparation de colorants azoïques. En employant un excès de produit acétylé, il se forme un mélange de combinaisons mono- et diacétylées.

L'anhydride acétique est en réalité un agent acétylant remarquablement énergique. La formation des combinaisons acétylées se produit généralement presque immédiatement après le contact de l'anhydride, mais avant qu'il n'y ait encore mélange et réaction de l'anhydride avec l'eau. L'affinité entre l'anhydride acétique et le groupe amino est généralement beaucoup plus grande que celle de l'anhydride pour l'eau. Pour des combinaisons amino purement basiques, cette affinité s'explique facilement; pour des amines, qui contiennent des groupes acides, elle serait peut-être moins perceptible. Néanmoins la formation des combinaisons acétylées des acides naphtylènediaminesulfoniques avec la quantité théorique d'anhydride acétique n'offre, d'après le procédé ci-dessus, aucune difficulté.

A ce point de vue il est à noter aussi comme intéressant, le procédé des Farbwerke vorm. Meister Lucius et Bruning (B. F. 291148) pour la préparation de combinaisons acétylées d'acides aminosulfoniques et aminocarboniques aromatiques, soit des acides diaminosulfoniques et carboniques au moyen de l'anhydride acétique.

J. Levinstein et R. Herz (B. F. 284591) acétylent le **1.4**-naphtylènediamine-**6**-sulfonique, qu'ils obtiennent de la façon connue par réduction des colorants monoazoïques dérivés de combinaisons diazoïques et des acides de Clève, de l'acide **1.6** et **1.7**-naphtylaminesulfonique, à l'aide d'acide acétique.

Ils utilisent les acides monoacétylnaphtylènediaminesulfoniques ainsi obtenus pour la préparation de ces colorants monoazoïques qui contiennent des amines encore diazotables et par conséquent peuvent servir comme matières premières pour l'obtention de colorants disazoïques secondaires, également diazotables sur la fibre après la saponification.

Tandis que la diazotation séparée des *p*.-dia-

Digitized by Google

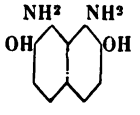
mines acétylées signalées plus haut peut se faire sans difficulté, justement parce qu'un groupe amino est protégé par l'entrée du reste de l'acide acétique, une telle diazotation avec des *p*.-diamines libres des deux côtés ne réussit pas d'une façon satisfaisante au point de vue technique et pratique. La diazotation séparée des *p*.-diamines est toujours encore un problème qui attend solution, bien qu'il y ait suffisamment de présages qui en font paraître l'exécution non impossible. Cependant, d'après les propositions faites jusqu'ici, le doute persiste toujours encore quant à savoir si la diazotation séparée de *p*-diamines est techniquement exécutable.

Ainsi Levinstein Limited (D. R. P. 102160) propose de diazoter l'acide **1.4**-naphtylène-diamine-**2**-sulfonique séparément en un acide diazoamino qui peut se laisser copuler avec des amines et phénols en colorants monoazoïques, pour diazoter ensuite seulement le second groupe amino encore libre de la diamine et produire ainsi à volonté des colorants tétrazoïques mélangés. C'est en solution acétique que cette diazotation partielle réussit encore le mieux.

Kalle et C° (B. F. 283181) indiquent aussi que l'acide *p*.-diaminodiphénylaminemonocarbonique résultant de l'acide nitro-*o*.-chlorobenzoïque et *p*.-phénylénediamine par condensation et réduction subséquente, se laisse diazoter séparément d'un seul côté.

En ce qui concerne l'acétyl-*p*.-diaminodiphénylaminemonosulfonique obtenu par les Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning (B. F. 286701) de l'acide *p*.-nitrochlorbenzène-*o*.-sulfonique et acétyl-*p*.-phénylénediamine, par condensation à 150° et réduction subséquente, il est évident qu'il y a de nouveau diazotabilité et pouvoir de copulation en colorants monoazoïques. Les colorants monoazoïques obtenus se laissent saponifier et transformer en colorants azoïques plus compliqués.

Mentionnons encore, pour terminer ce paragraphe, le **1.8**-diamino-**2.7**-dioxynaphtalène :



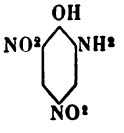
dont la préparation a été indiquée par L. Cassella et C°. (D. R. P. 108166). Elle est obtenue par réduction des colorants disazoïques primaires du **2.7**-dioxynaphtalène en partant de préférence des colorants disazoïques produits par 2 mol. d'acide naphtionique diazoté et de 1 mol. **2.7**-dioxynaphtalène. Par réduction de ce colorant disazoïque avec du zinc et de l'acide chlorhydrique, il se forme le **1.8**-diamino-**2.7**-dioxynaphtalène ; en même temps l'acide naphtionique est récupéré comme tel. La séparation du diaminodioxynaphtalène de l'acide naphtionique n'offre aucune difficulté car la première forme un chlorhydrate facilement soluble, tandis que l'acide naphtionique est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

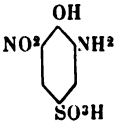
Le **1.8**-diamino-**2.7**-dioxynaphtalène a la propriété de produire sur laine, à l'aide de mordants au chrôme, des noirs solides au lavage et au foulon. Si on fait bouillir la fibre mordancée au chrome dans un bain, contenant le **1.8**-diamino-**2.7**-dioxynaphtalène, celle-ci se colore peu à peu en noir-bleu foncé.

Nous indiquons plus loin, en traitant des différents colorants, quelques autres matières premières et produits intermédiaires servant à la fabrication des couleurs.

Colorants azoïques.

L'année a été particulièrement riche en colorants azoïques dérivés de l'acide picraminique et des nitroaminophénolsulfoniques, les premiers principalement des Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, les autres presque exclusivement de la Badische Anilin et Sodafabrick. On sait que quelques-uns de ceux-ci se trouvent dans le commerce sous le nom de *Noirs acides azoïques* et *Noir palatin au chrome*. L'utilisation de ces colorants dérivés de l'acide picraminique et des acides nitro-*o*.-aminophénolsulfoniques aussi bien sur laine chromée que sur laine non mordancée en bain acide — et là aussi ce n'est qu'au chromatage que le caractère précieux des colorants est mis pleinement en valeur — est basée apparemment sur la fixité en ortho des groupes hydroxyle et amino dans la molécule des combinaisons amino servant de matière première, par ex. :





Il semble que l'on a travaillé de différents côtés en même temps cette catégorie d'intéressants colorants. Ils ont été peut-être plus généralement connus par le A. P. 583439, pris en 1897 par l'Actiengesellschaft für anilinfabrikation, d'après lequel on obtenait un noir pour laine, avec le **1.6**-naphtylaminesulfo-β-naphtol, pourvu de propriétés de solidité remarquables, sans rien de spécial, cependant, au point de vue de la solidité au décatissage et de la pénétration. L'auteur lui-même a préparé une série des colorants décrits ci-après et il y a déjà plus de trois ans qu'un colorant pour laine à base d'acide picraminique a été lancée sur le marché par les Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°.

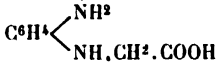
Digitized by Google

Colorants monoazoïques.

Les colorants monoazoïques simples dérivés de l'acide picramique diazoté, notamment la combinaison avec *m*.-phénylènediamine et *m*.-toluylènediamine, sont revendiqués d'abord par l'Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation (D. R. P. 112819) et les Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning (B. F. 284723). Ces produits teignent la laine chromée en brun foncé d'une bonne solidité à la lumière et au foulon. Leurs propriétés de solidité leur feraient certainement trouver un emploi étendu en teinture s'ils n'avaient pas l'inconvénient de se dissoudre difficilement dans le bain de teinture et de n'unir que médiocrement, ce qui donnerait lieu à des difficultés pour leur emploi dans la teinture sur pièce.

On obtient déjà de meilleurs résultats avec les colorants dérivés de l'acide picramique diazoté et l'acide *m*.-phénylènediamine sulfonique ou l'acide toluylènediaminesulfonique mentionnés dans les brevets des Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning (B. F. 284723) et des Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°. (B. F. 288348). Ces colorants teignent la laine chromée également en bruns solides au foulon et à la lumière; ils unissent cependant plus facilement que les produits de combinaison de l'acide picramique et des *m*-diamines non sulfitées.

Les Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°, obtiennent des colorants tout à fait analogues, et unissent aussi suffisamment bien, (B. F. 290205) par copulation d'acide picramique avec les glycines de la *m*-phénylènediamine.



et *m*.-toluylènediamine ou les glycines de l'acide *m*.-phénylènediaminesulfonique et de l'acide *m*.-toluylènediaminesulfonique, puis avec les diglycines des *m*.-diamines et dérivés alkylés des acides *m*.-diaminesulfoniques. On obtient les glycines par l'action d'acide acétique monochlor (1 ou 2 mol.) sur la diamine correspondante (1 mol.), par contre les dérivés alkylés des acides *m*.-diaminesulfoniques s'obtiennent avec l'iodure de méthyle et des acides *m*.-phénylènediaminesulfoniques ou *m*.-toluylènediaminesulfoniques.

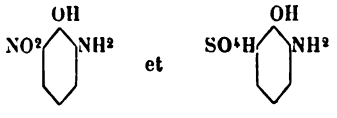
Ces colorants fournissent également des laques brunes solides au foulon et à la lumière sur fibre animale.

Les Farbwerke vorm. Meister Lucius et Bruning ont ensuite dans les brevets suivants: B. F. 280329, 278116, addition du 29 juillet 1898 aux B. F. 278116, 284723, 285253; A. P. 624256, 627783 et 646711, revendiqué encore les composants suivants pour la préparatio de colonrants monoazoïques de l'acide picramique; acide **1.4**-naphtolsulfonique, acide **2.3.6**-naphtoldisulfonique, acide **1.3.8**-naphtoldisulfonique, acide **1.8.4**-dioxynaphtalènesulfonique, acide **2.8,6**-dioxynaphtalènesulfonique, acide **2.8.6**-aminonaphtolmonosulfonique, acide **2.3.7**-aminonaphtolmonosulfonique, acide **1.5.7**-aminonaphtolmonosulfonique, acide **2.5.7**-aminonaphtolmonosulfonique, acide **1.8.4**-aminonaphtolmonosulfonique, acide **2.5.7**-éthylaminonaphtolsulfonique, acide **2.5.7**-méthylaminonaphtolsulfonique, acide **1.8.4.6**-aminonaphtoldisulfonique, acide **2.8.3.6**-aminonaphtoldisulfonique, acide **1.8.3.6**-éthylaminonaphtoldisulfonique, acide **1.8.3.6**-acétylaminonaphtoldisulfonique, acide **1.8.4.6**-acétylaminonaphtoldisulfonique, les acides alkylaminonaphtolsulfoniques, l'acide **1.5.2.7**-diaminonaphtolmonosulfonique, l'acide **1.3.6.8**-diaminonaphtolmonosulfonique.

Tous ces colorants teignent la laine sur bain acide et fournissent (pour la plupart), traités avec des sels de chrome, des tons allant du brun au noir et des tons verts sur la fibre, qui sont très solides à la lumière et au foulon (B. F. 280329). Il est encore à remarquer que les colorants dérivés des acides **1.8.3.6**.- et **1.8.4.6**.-acétylaminonaphtoldisulfoniques se distinguent des colorants correspondants, provenant des acides non acétylés, par de plus grandes propriétés de solidité.

La Farbwerk Griesheim Nötzel, Istel et C° (D. R. P. 111330) obtient un colorant noir à mordant avec l'acide picramique diazoté, et copulé avec l'acide β-oxynaphtoïque fusible à 216°.

De même que l'acide picramique, les deux acides nitroaminophénolsulfoniques :

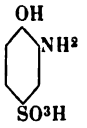


ont donné de précieux résultats pour la préparation de colorants monoazoïques tirant sur mordant. D'après la Badische Anilin et Sodafabrik (B. F. 285741) et les Farbwerke vorm. Meister Lucius et Bruning (B. F. 284723), l'acide *o*.-nitro-*o*.-aminophénol-*p*.-sulfonique diazoté, de même que l'acide *p*.-nitro-*o*.-aminophénol-*o*.-sulfonique donnent avec la *m*.-phénylènediamino et *m*.-toluylènediamine des colorants bruns pour laine qui, teints en bain acide et développés sur la fibre avec des sels de chrome, produisent des laques brunes solides au foulon et à la lumière. Les colorants résultant de l'acide *p*.-nitro-*o*.-aminophénol-*o*.-sulfonique se distinguent de ceux de l'acide *o*.-nitro-*o*.-aminophénol-*p*.-sulfonique par un reflet un peu plus jaunâtre.

Les acides nitroaminophénolsulfoniques en question sont obtenus soit par nitration des aminophénolsulfoniques soit par sulfitation des nitroaminophénols, soit enfin par réduction partielle des acides dinitrophénolsulfoniques.

Digitized by Google

D'ailleurs on obtient aussi par l'acide *o*.-aminophénol-*p*.-sulfonique non nitré :



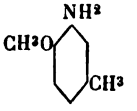
et les *m*.-diamines de la série du benzène, des bruns à mordant relativement très solides (Farbwerke vorm. Meister Lucius et Bruning; B. F. 284723).

La Badische Anilin et Sodafabrik fait usage des deux acides nitroaminophénolsulfoniques mentionnés plus haut (B. F. 292431) qu'elle combine avec les acides aminonaphtolmonosulfoniques pour l'obtention de colorants monoazoïques allant du violet rouge au bleu. Parmi les acides aminonaphtolmonosulfoniques, cette maison spécifie notamment les suivants : acide **1.5**-aminonaphtol-**7**-sulfonique, acide **2.5**-aminonaphtol-**7**-sulfonique, acide **2.5**-éthylaminonaphtol-**7**-sulfonique et acide **2.8**-aminonaphtol-**6**-sulfonique. Les colorants monoazoïques qui en sont obtenus avec des acides nitroaminophénolsulfoniques diazotés teignent la laine sur bain acide en bleu, rouge, violet jusqu'au violet-brun et donnent, une fois chromatés, des tons gris bleu allant jusqu'au bleu et au noir. Les laques obtenues sur la fibre sont d'une bonne solidité au foulon et à la lumière. La propriété d'unisson de ces produits est également bonne.

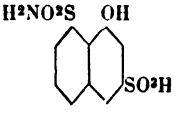
L'*o*.-chloro-*p*.-nitraniline est employée par L. Cassella et Cº (D. R. P. 112281) pour l'obtention de colorants monoazoïques. Les colorants azoïques résultant de la combinaison diazoïque de l'*o*.-chloro-*p*.-nitraniline avec les acides naphtolsulfoniques, naphtylaminesulfoniques, aminonaphtolsulfoniques et dioxynaphtalènesulfoniques se distinguent des produits analogues connus, de la *p*.-nitraniline même par des nuances généralement beaucoup plus bleuâtres, et en partie aussi, par une plus grande résistance à la lumière et aux acides. Les colorants nitroazoïques se trouvent transformés par réduction, avec le sulfure de sodium, en de nouveaux colorants aminoazoïques chlorés.

On obtient l'*o*.-chloro-*p*.-nitraniline (L. Cassella et Cº; D. R. P. 109189) par l'action de 2 atomes de chlore sur 1 mol. de *p*.-nitraniline en solution d'acide minéral à basse température. On dirige le chlore dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée de la base nitro, en refroidissant convenablement (env. 5°), ou bien on introduit lentement dans la solution, refroidie à 0°, de l'hypochlorite de soude. La base est fusible à 105°. Les homologues de la *p*.-nitraniline peuvent être également transformés de la même façon en dérivés chlorés.

L'Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation obtient un colorant monoazoïque rouge irréprochable au point de vue de l'unisson (D. R. P. 617763) par copulation de *m*.-amino-*p*.-crésolméthyléther diazoté :



avec le **1.8**-naphtolsulfamide-**3**-sulfoné :



On prépare l'acide naphtolsulfamidosulfonique en dissolvant **1.8**-naphtolsulfone-**3**-sulfacide dans de l'ammoniaque et en précipitant, après plusieurs heures de repos, à froid avec de l'acide chlorhydrique étendu. La combinaison se produit donc par la fixation de NH^3 à l'acide naphtosulfonesulfonique.

Le colorant obtenu de la crésidine et de l'acide naphtolsulfamidesulfonique ci-dessus se transforme à chaud en solution sodique, en un colorant qui teint la laine en bleu plus intense que le produit de départ. En chauffant avec de l'ammoniaque, on obtient un produit teignant la laine en un beau bleu rougeâtre, complètement instable toutefois aux alcalis.

La Chemische fabrik vorm. Sandoz (B. F. 294325) obtient des rouges monoazoïques unissant également bien par copulation d'amines diazotées avec le **1.8**-alphylsulfamidenaphtolsulfoné. Ces dernières combinaisons résultent de l'action du sulfochlorure de benzène, sulfochlorure d'*o*.-et *p*.-toluène ou sulfochlorure de xylène sur des acides **1.8**-aminonaphtolmono- et disulfoniques.

Les acides **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfonique, **1.8**-aminonaphtol-**2.4**-et **4.6**-disulfonique, et **1.8**-aminonaphtol-**4**-et **5**-monosulfonique ont donné des résultats particulièrement bons pour l'obtention de ces acides alphylsulfamidenaphtolsulfonique. Comme diazoïques on emploie ceux de l'aniline, toluidine, xylidine, cumidine, chloraniline, dichloraniline, acétyl-*p*.-phénylènediamine, anisidine, phénétidine, éther d'aminocrésol, nitraniline et des acides anilinesulfonique et anilinecarbonique. Les colorants dérivés des *p*.-diamines diazotées et des acides alphylsulfamidenaphtolsulfoniques n'offrent aucun intérêt.

La Société pour l'industrie chimique (D. R. P. 101286) obtient des acides aminonaphtolsufoniques — en faisant bouillir des dérivés alphylhalogènes nitrés en présence d'acétate de soude, avec des acides nitroalphylaminonaphtolsufoniques — qu'elle combine avec des diazoïques et tétrazoïques pour la préparation de colorants brun jaunâtre. Elle emploie comme acides aminonaphtolsulfoniques : l'acide **1.8**-aminonaphtol-**3.6**, **4.6**-, **2.3**- et **3.5**-disulfonique, l'acide **1.5**-aminonaphtol-**3.7**-disulfonique, l'acide **2.8**-aminonaphtol-**6**-sulfonique, l'acide **1.8**-aminonaphtol-

Digitized by Google

4-sulfonique et comme dérivés alphylnitrohalogènes : le chlorodinitrobenzène, bromodinitrobenzène, chloronitrobenzaldéhyde, chlorure de picryl et acide chloronitrobenzolsulfonique.

Dans l'ancien B. F. 265446 des Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°. (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 709) se trouvent décrits des colorants bleus solides aux alcalis, aux acides et particulièrement à la lumière, qui sont obtenus en faisant agir l'acide 1.8-aminonaphtol-3.6-disulfonique sur l'acide phényl ou tolyl-1.8-naphtylaminesulfonique. La Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt et C° (D. R. P. 108546) obtient par une réaction intéressante les mêmes colorants en faisant agir l'acide 1.8-aminonaphtol-3.6-disulfonique diazoté sur l'acide 1.8-naphtylaminesulfonique et en chauffant doucement ensuite le colorant monoazoïque ainsi obtenu avec de l'aniline ou toluidine, rationnellement en présence d'acide chlorhydrique. Il se produit là une phénylation ou tolylation subséquente du reste d'acide 1.8-naphtylaminesulfonique.

Au lieu de l'acide 1.8-aminonaphtol-3.6-disulfonique on peut aussi employer l'acide 1.8-aminonaphtol-3.5-, 4.6- et 4.7-disulfonique diazoté, copulé avec acide 1.8-naphtylaminesulfonique. Avec ces produits, la phénylation et tolylation s'effectuent aussi relativement facilement.

Les Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C° emploient en outre l'acide 1.8-naphtylaminesulfonique phénylé et tolylé (B. F. 288509) pour la préparation de colorants azoïques solides au foulon, allant du bleu clair au violet, en le combinant avec de l'acide 1.4-nitronaphtylamine-8-sulfonique diazoté, qui est obtenu par nitration d'acide 1.5-naphtylaminesulfonique en solution sulfurique à 0-10°. Les acides 1.4-nitronaphtylamine-6 et 7-sulfoniques décrits dans la D. R. P. 73502 peuvent également être employés pour la préparation de colorants analogues. Outre l'acide phényl et tolyl-1.8-naphtylaminesulfonique, on peut aussi employer comme composants de copulation l'éthyl-α-naphtylamine, l'acide 1.5-aminonaphtol et 1.5-aminonaphtol-6-et-7-sulfonique.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

JAUNE, BORDEAUX ET BRUN MÉTACHROME (*Actiengesellschaft für Anilin fabrication*).

(*Éch. n°s 33 à 40.*)

La teinture, avec ces colorants, s'effectue en un seul bain, la couleur et le mordant dit « mordant métachrome » étant mis ensemble. Les colorants étant peu solubles à froid, il convient de ne pas commencer la teinture au-dessous de 40 à 60° C., température à laquelle la dissolution est complète. Il est également à recommander de ne pas employer d'eau calcaire à défaut d'autre eau; on commence par la faire bouillir quelques instants avec le mordant seul, puis on ajoutera la couleur dissoute dans de l'eau de condensation et on entrera la marchandise à 60° et moins à l'ébullition. Il est important que la marchandise soit bien nettoyée et complètement neutre si elle a été carbonisée. L'addition, au bain, d'un peu de sulfate de soude, facilitera l'unisson.

Les proportions respectives de colorant et de mordant à employer sont parties égales, quand on teint avec 3 % ou plus de couleur; au-dessous de 3 %, on prend une quantité fixe de 3 % de mordant.

La marchandise dans le bain, on monte à l'ébullition en 3/4 d'heure, et on la maintient jusqu'à ce que le bain soit devenu légèrement jaune. Arrivé à ce point, il faut encore faire bouillir une heure pour obtenir une fixation complète *malgré que le bain paraisse épuisé*. Une trop courte ébullition conduit à des tons trop rougeâtres et moins résistants.

En observant rigoureusement les prescriptions ci-dessus, on obtiendra des nuances dont la solidité au foulon, à l'air et à la lumière, sont très bonnes. La résistance aux alcalis et aux acides (carbonisage), à l'eau bouillante (décatissage) est également très satisfaisante.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 mars 1901.*

La séance est ouverte à 5 h. 50. — Présents: MM, Albert Scheurer, Baumann, Binder, Bourry, Dépierre, G. Forel, Frey, Grosheintz, Hæffely, de la Harpe, Keller, C. Schœn, A. Thierry-Mieg, Weber, Wehrlin, Weiss, Oswald. Total: 17 membres.

Teinture de la laine en noir au moyen du nitrosulfure de fer (1). — M. Prud'homme a observé que la laine est susceptible de se teindre en noir dans une solution de ce corps. La laine non mordancée fournit un noir à reflet brunâtre. La laine mordancée préalablement en fer ou mieux en cuivre donne un noir moins brun. Le bain s'épuise parfaitement. On obtient un noir noir en teignant sur bleu de prusse. Pour 10 grammes de laine on emploie :

1 gr. prussiate rouge,
2 gr. acide sulfurique,
500 gr. eau.

On teint à 95° 3/4 d'heure, on lave à fond et on teint en nitrosulfure avec les deux tiers de la portion faite avec

14 gr. sulfate de fer,
8 gr. sulfure de sodium,
5 gr. nitrite de soude.

Le volume du bain de teinture est d'un demi-litre. La durée de la teinture : 3/4 à 1 heure à 90°-95°.

Le noir résiste bien à l'action de l'acide sulfurique (SO^4H^2 au 1/10°) très bien à celle de SO^2. La résistance aux alcalis est bonne, ainsi qu'à la

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1901, p. 97.

Digitized by Google

lumière. Cette teinture coûte 0 fr. 40 au k. de laine. — Le comité vote l'impression de cette intéressante étude.

Enlevages par réduction au moyen de la soude caustique et de la dextrine, par M. Paul Wilhelm. Le tannin contribue à la réduction. Le rapport de M. Grosheintz sur ce procédé conclut à l'impression des plis cachetés suivie de celle du rapport,

Degré de précision des essais dynamométriques sur tissu de coton. — M. Albert Scheurer présente au comité trois séries d'essais faits sur 75 P. 26 fils alsacien. L'ensemble des expériences dynamométriques monte au chiffre de 160, d'où il résulte qu'une série de dix essais bien faits a permis d'atteindre une approximation qui ne s'est jamais montrée inférieure à 3 1/2 °/₀ tandis que les séries de 20 essais ont poussé l'approximation à 2 1/2 °/₀ dans le cas le plus défavorable. Les essais n'ont porté que sur la chaîne, la trame offrant moins de régularité. — Le comité demande l'impression de ce travail au Bulletin.

Le procédé de production d'un vert au phosphate de chrome, conversion sur oxyde de chrome uni et réservant la teinture de ce dernier en bichromate de potasse, pli cacheté de M. Albert Scheurer n° 1207 (du 10 août 1900) a été examiné par M. Wehrlin. Le rapporteur, n'ayant pas trouvé d'amélioration à ce procédé, demande, conformément au désir de l'auteur, l'impression de la deuxième partie du pli et du rapport auquel il a donné lieu.

Pyrophosphate ferrique comme mordant de fer. Note additionnelle de M. Binder à son pli cacheté n° 1164 du 1er février 1900. — J. Persoz, dans son *Traité de l'impression des tissus*, tome II, p. 190, mentionne les propriétés fixatives de l'acide pyrophosphorique pour les mordants de fer, en passant par la dissolution ammoniacale du pyrophosphate ferrique.

Il ne m'a pas été possible d'obtenir cette fixation, en suivant la méthode indiquée par J. Persoz. Le pyrophosphate ferrique s'est montré plutôt réfractaire à la teinture.

J'ai obtenu un résultat analogue, en essayant le pyrophosphate d'alumine.

Il était à prévoir, par déduction, que le pyrophosphate de chrome se comporterait de même. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Le rapport de M. C. Schœn sur le pli cacheté n° 1020 de M. J. Frühling et concernant la *teinture en matières colorantes tirant sans mordant*, conclut au dépôt de ce pli aux archives, le procédé qui consiste à plaquer les pièces en bain de colorants immédiats additionné de soude caustique n'offrant pas une nouveauté suffisante.

Une encre indélébile au noir d'aniline et destinée à marquer les tissus avant le blanchiment vise le prix n° 34 du programme. L'examen de cette question est confié à M. Jaquet.

La *Rivista delle privati industriali* demande l'échange du Bulletin. — Renvoyé à l'examen de M. Félix Weber.

La *Chemische Revue über die Fett-und Harzindustrien* demande l'échange du Bulletin. — Le comité demande quelques exemplaires de cette Revue.

Le comité d'organisation du Congrès des Sociétés industrielles, techniques et savantes à Rouen, a envoyé une circulaire pour demander à la Société industrielle de lui communiquer des questions à mettre à l'ordre du jour du Congrès. Le secrétaire engage les membres du comité qui seraient libres au mois de juin, à se rendre à Rouen et à lui faire connaître, dès à présent, les sujets qu'ils desireraient traiter. Il serait désirable que le comité de chimie pût envoyer une délégation au Congrès. — Cette question sera reprise à la prochaine séance.

La séance est levée à sept heures.

Séance du 10 avril 1901.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Baumann, Dépierre, G. Forel, Frey, Grosheintz, R. Hæffely, C. Schœn, A. Thierry-Mieg, Weber, Wehrlin, Weiss, Oswald; total : treize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Jules Garçon a adressé à la Société industrielle le tome I de son *Traité des applications de la chimie*, en cours de publication. — Le comité remercie l'auteur de cet envoi.

M. Henri Grosheintz a examiné le pli cacheté n° 1211, du 22 octobre 1900, déposé par M. Buckowiecki, concernant des enlevages sur colorants azoïques basiques au moyen de la soude associée à la glucose avec ou sans sel d'étain.

Le rapporteur est d'avis que le premier enlevage décrit, et qui consiste dans l'emploi d'une couleur composée de soude caustique, de glucose et de gomme sénégal, rentre complètement dans la méthode proposée par M. Paul Wilhelm, au sujet duquel M. Grosheintz a présenté un rapport à la séance du 13 mars 1901.

Le deuxième enlevage se compose de soude caustique, de glucose et de sel d'étain. C'est une couleur au stannite de soude, dont le premier emploi remonte à une date très ancienne. Le rapporteur rappelle qu'il a présenté au comité une note sur l'emploi de la gélidine pour épaissir le stannite de soude à propos d'un travail de M. Jules Brandt, datant de décembre 1898, et dans lequel il citait le stannite de soude comme susceptible de produire un enlevage réducteur sur colorants azoïques.

En conséquence le rapporteur propose de déposer le pli cacheté de M. Buckowiecki aux archives, et d'envoyer une copie du rapport de M. Grosheintz à l'auteur. — Adopté.

M. Charles Weiss communique un procédé de gravure de mi-fonds, qui est appliqué depuis un certain nombre d'années : on vernit le rouleau, on y trace au pantographe un double contour des objets qui doivent donner le blanc. On ronge faiblement, puis on trace les hachures sur tout le rouleau encore verni. On applique ensuite, sur tout le rouleau, une feuille d'étain, enduite de gélatine très mince. Laisser sécher deux heures, remettre le rouleau sur le pantographe, tracer à nouveau le contour extérieur des objets pour couper l'étain. Vernir le rouleau par-dessus la feuille d'étain et enlever à sec, au moyen d'une pointe de couteau, les parties qui doivent être rongées ; ronger comme d'habitude.

Le comité vote l'impression de la note de M. Ch. Weiss.

Digitized by Google

M. Albert Scheurer communique deux notes sur l'affaiblissement du coton par l'acide oxalique, en présence d'air chaud, et sur l'affaiblissement du coton par l'acide cyanique.

La couleur à l'acide oxalique renfermait 20 gr. d'acide par kilo et était épaissie à l'adragante.

TRAITEMENTS.	Affaiblissement.
Suspension au laboratoire (16-18°) 4 heures.	3 %
— — — 3 jours et 3 nuits	7 %
Suspension aux chambres chaudes (45-48° le jour) 4 heures	11 1/2 %
Suspension aux chambres chaudes (45-48° le jour) 3 jours et 3 nuits	36 %
Vaporisage	32 %

La même couleur additionnée de 5 % de sirop de glucose n'a affaibli que de 26 % aux chambres chaudes et de 28 % au vaporisage.

Les essais, portant comparativement sur l'acide cyanique et sur l'acide oxalique, ont donné des résultats curieux :

L'acide cyanique n'a produit aucun affaiblissement appréciable au vaporisage, tandis que, par suspension aux chambres chaudes, cet acide a détruit la fibre avec plus d'énergie que l'acide oxalique.

Le comité vote l'impression de ces deux notes.

Relativement à la protection exercée par la glucose, M. A. Wehrlin ajoute quelques observations verbales que le secrétaire le prie de rédiger et qui figureront à la suite du procès-verbal.

M. Dépierre soumet quelques échantillons d'un article imprimé imitant le velours frappé. La réussite en est remarquable et la fabrication toute spéciale en est réalisée par impression de couches successives de dissolution de caoutchouc dans la benzine, recouvertes au fur et à mesure de tontisse de coton teinte. Ces étoffes, destinées à la tenture, ont été fabriquées dans la maison Blanche, à Puteaux, en 1870, spécialement pour le duc d'Aumale.

Le secrétaire donne lecture du rapport de M. Charles Zurcher, sur le IVe Congrès de chimie appliquée. — Le comité envoie ses remerciements à l'auteur.

Chemische Revue über die Fett-und Harz-Industrie. Demande d'échange avec le Bulletin. — Renvoyé à l'examen de M. R. Hæffely.

M. Félix Weber, après examen de la *Rivista delle private industriale*, conclut que cette Revue ne présente pas un intérêt suffisant pour le comité de chimie, et propose de renvoyer l'examen de la demande au comité de mécanique. — Adopté.

Le comité désigne M. Alphonse Wehrlin comme secrétaire adjoint de la Société industrielle, en remplacement de M. Bourry qui se rend à Rouen.

Un pli cacheté n° 1026, du 5 avril 1898, de M. A. Tigerstedt, sera examiné à la prochaine séance.

La séance est levée à 7 heures.

Atténuation de l'affaiblissement produit par l'acide oxalique sur le coton, emploi de la glycérine. — Note supplémentaire de N. Alphonse Wehrlin.

En 1873, dans la maison Steinbach, Kœchlin et Cie, à Mulhouse, ayant eu à renforcer un rongeant à l'acide oxalique, j'ai été amené à ajouter, à la recette primitive, une certaine quantité de glycérine qui, tout en fournissant la dissolution d'une plus forte proportion d'acide oxalique, empêchait la formation de cristaux dans la couleur.

Cette nouvelle recette, employée d'abord pour des dessins très fins et difficiles à ronger, a été appliquée, par la suite, à des dessins spéciaux qui comportaient de grandes masses de blanc.

J'ai pu constater que le rongeant renfermant de la glycérine, quoique beaucoup plus chargé en acide oxalique que le rongeant primitif, affaiblissait moins le tissu et ne donnait plus lieu à aucune cassure pendant le séchage à la chambre chaude.

REVUE DES JOURNAUX

GLACE (Couleurs à la) sur laine et sur soie, par FRÉDÉRIC REISZ (*Farber-Zeitung*, 1901, p. 17).

Le procédé repose sur ce fait que les naphtols α et β, ainsi que leurs dérivés carboxyliques et sulfoniques, se dissolvent dans les acides oxyoleïques purs ou sulfonés d'une manière suffisamment stable. Ce sont ces solutions de naphtol qui renferment ce dernier vraisemblablement à l'état libre, que l'on emploie pour produire sur fibre animale les couleurs oxyazo insolubles. La laine ou la soie ainsi préparée se développe très bien dans les solutions de diazo fraîches ou de produits tels que l'azophore, le nitrazol, etc. Ces teintures ont sur celles obtenues sur coton préparé au naphtolate de soude l'avantage d'être non seulement plus intenses et plus belles, mais de présenter une plus grande solidité au savon et au foulon. Le β-naphtol et ses dérivés paraissent, sous cette forme de dissolution, avoir une certaine affinité pour la laine et la soie, ce qui permet, au lieu de foularder ainsi que d'habitude, de mordancer en quelque sorte la fibre en la manœuvrant à froid de 1/2 heure à 2 heures dans un savon ammoniacal contenant de 1/2 à 1 % de naphtol en dissolution. Par suite de ce fait il devient inutile de sécher les fibres animales ainsi mordancées, et on peut développer humide. Cette dernière opération peut également aussi bien se faire en bain neutre ou acidulé avec un acide minéral qu'en milieu acétique.

Pour la laine il suffit, avant passage en naphtol, de procéder à un désuintage à fond, bien que pour les tissus épais et les filés fortement retordus, il soit bon de faire subir une oxydation par un des procédés connus mais à un degré beaucoup plus faible qu'à l'ordinaire. Une addition de glycérine à la préparation à raison de 30 gr. par lit. augmente la solidité au foulon.

La soie n'a besoin d'aucune préparation préalable et peut-être mordancée en savon de naphtol même non dégommée puis développée humide. Enfin les tissus ainsi préparés en naphtol ont la propriété de ne pas brunir et de pouvoir bien se développer en diazo, même après un temps assez long.

Digitized by Google

NOIR IMMÉDIAT (Cuve au) et au noir immédiat et indigo, par **A. A. SMIRNOFF** et **B. A. ROSENTHAL** (*Färber-Zeitung* 1901, p. 19).

Les différentes marques de noir immedial se laissent très bien réduire d'une manière analogue à l'indigo par le zinc ou l'hydrosulfite et la chaux ou la soude caustique seules ou mélangées et entrent ainsi en solution. On obtient ainsi une cuve très analogue à celle de l'indigo, de couleur gris jaune et donnant une fleurée bleu noir. On teint dans cette cuve à la manière de l'indigo, avec cette seule différence que l'on entre le coton à 50° C. pour mieux permettre la pénétration de la fibre; à froid la teinture n'est que superficielle. Pour un beau noir foncé on monte la cuve à raison de 55 gr. de colorant par lit. et donne 4 passages; la durée de séjour dans le bain étant chaque fois de 1' et la durée d'oxydation à l'air de 1' 1/2. Après la dernière oxydation on passe dans une machine à laver et à acider à trois compartiments renfermant, la première une solution de bichromate et acide sulfurique à 50° C., et les deux autres de l'eau courante froide. Laver à fond, essorer, sécher. Les teintures ainsi obtenues sont assez solides au frottement et ont les mêmes propriétés que celles obtenues à la manière ordinaire, toutefois avec cet avantage que les nuances sont toujours égales. De plus au lavage, après le passage en bichromate acide sulfurique, les teintures ne déchargent pas du tout dans le bain, ce qui n'est pas le cas dans le procédé ordinaire. Il faut avoir soin de maintenir la cuve toujours très alcaline et employer un excès de réducteur, beaucoup plus que dans le cas de l'indigo. Cette manière de se comporter des noirs immédiats permet de les associer en teinture avec l'indigo et de monter des cuves noir immédiat-indigo analogues aux cuves indigo-indophénol. Pour cette cuve combinée, c'est la marque V la plus indiquée, la marque G donnant des tons trop verdâtres.

PLUMES (Teinture en noir des), par **B. SETLIK** (*Färber-Zeitung*, 1901, p. 18). Voy. *R. G. M. C.*, déc. 1899.

Généralement on teint les plumes en noir avec campêche et bois jaune ou encore avec certaines couleurs d'aniline mais pour obtenir des nuances pleines et belles il faut maintenir assez longtemps le bain à une température de 80° à 100° C., ce qui n'est pas sans altérer les plumes. On peut obtenir de bons résultats en teignant à froid ou tiède pour les nuances noires et brunes avec les ursols qui, jusqu'à présent, n'étaient employés que pour les pelleteries. On nettoie d'abord les plumes comme d'habitude, en les passant soit dans un bain de savon monté pour 1 k. de plumes à raison de 100 gr. savon pour 10 lit. d'eau; soit dans une solution ammoniacale (400 gr. NH^3 23 °/₀ pour 10 lit. d'eau). Après deux heures on rince et trempe cinq à six heures à 30° C., dans une solution de 15 gr. bichromate et 30 gr. lactoline dans 10 lit. d'eau. On rince, puis teint jusqu'à 30° ou 40° C, dans un bain, contenant 40 gr. ursol D pour 10 lit. Après une heure on ajoute 200 gr. eau oxygénée à 3 °/₀ puis un peu plus tard encore 200 gr. puis on laisse dans le bain quelques heures. On lave à l'eau froide, passe 1/4 d'heure dans une solution à 5 °/₀ de chlorure ferrique, lave à nouveau et fait baigner cinq heures dans une solution de sulfate de cuivre à 5 °/₀; enfin lave et essore. Les différentes marques d'ursol donnent seuls ou mélangés des noirs de nuances variables allant du noir foncé au noir bleu et noir rouge.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Nouvelles bases aromatiques [*Erdmann*] (B. F. 303772, 15 sept.-13 déc. 1900).

Les anhydroformaldéhydes des bases aromatiques décrites par Tollens, traitées par l'ac. acétique glacial, donnent des produits intermédiaires qui, par une action subséquente de l'aldéhyde formique, sont transformés en nouvelles bases nettement différentes des anhydroformaldéhydes dont on part. Les sels de ces nouvelles bases ont la propriété de former, avec certains colorants directs, de belles laques résistant aux acides dilués.

Voy. B. F. 296975 (*R. G. M. C.*, 1900, p. 298) et l'article sur le solidogène (*R. G. M. C.*, 1900 p. 325).

Fabrication d'hydrocellulose avec la cellulose au moyen de vinaigre glacial et de chlore [*Sthumer*] (B. F. 304723, 20 oct. 1900-21 janv. 1901).

Une partie de cellulose sèche effilochée est introduite dans 4 à 5 p. d'ac. acétique glacial saturé de chlore, et on chauffe, à 60-70° C. Quand la masse tombe au fond, on la recueille, on la lave, on la sèche à 70° C. et pulvérise. Elle sert à préparer des dérivés acétylés solubles dans l'eau et dans l'alcool et des dérivés nitrés.

Fabrication du celluloïd [*Zuhl*] (B. F. 304346, 8 oct. 1900-1er janv. 1901).

On mélange les acides acétiques de naphtoxyle ou leurs anhydrides ou ethers (ex. : $C^{10}H^7OC^2H^3CO.OC^{10}H^7$) avec de la nitrocellulose, de la manière employée ordinairement pour le celluloïd.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Nouvelles mat. color. triazoïques** [*Bayer*] (add. du 6 juill.-19 nov. 1900, au B. F. 297506).

Intercaler les mots : « un atome d'hydrogène ou ». dans le § ... R. signifiant un radical, qui devient ... R. signifiant un atome d'hydrogène ou un radical d'alcoyle.

Mat. color. azoïques teignant directement le coton [*Bayer*] (add. du 15 oct. 1900-16 janv. 1901, au B. F. 296993).

Copulation, avec les diazo du β-benzoyl amino, α_3 naphtol β_4 sulfo (action du chlorure de benzoyle

Digitized by Google

sur le sulfo. Avec la xylidine la *p*.-phénétidine, l'*o*.-anisidine : rouges purs, solides aux acides ; avec l'aniline, orangé pur, avec l'amino acétanilide, bleu rouge.

Colorant azoïque violet [*Badische*] (add. du 15 oct. 1900-16 janv. 1901, au B. F. 302878).

On copule le diazo **1.8** aminonaphtol **4.7** disulfo (sulfonation du **1.8.4**) avec l'α-naphtylamine. Colorant violet plus bleu que celui dérivé du **5.7** disulfo solide aux alcalis et égalisant bien.

Matière colorante pour laine [*Cie Par.*] (B. F. 304694, 19 oct. 1900-19 janv. 1901).

Les *o*.-diamino : chlorphénol, *p*.-crésol, *p*.-oxybenzoïque, *p*.-phénol sulfo, forment facilement des tétrazoïques stables qui se combinent aux amines et aux phénols. En particulier l'*o*.-diamino, *o*.-phénol sulfo (réduction de l'*o*.-dinitro-phénol-*p*.-sulfo) avec le β-naphtol donne un colorant teignant la laine en brun rouge virant, par le chrome, au noir violet.

Nouvelles matières colorantes azoïques [*Bayer*] (B. F. 304721, 16 oct. 1900-21 janv. 1901).

Les hydrazino-naphtol-sulfo traités par certains cétones, donnent des dérivés du pyrazolone qui se combinent à 1 ou 2 mol. de diazo, pour donner des colorants directs.

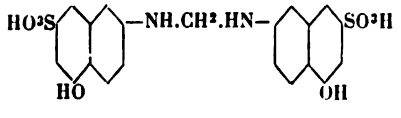
Ex : On dissout, dans 30 p. d'eau chaude, additionnée de CO^3Na^2, 25 p. 4, hydrazinonaphtol sulfo dérivé du β-amino α-naphtol β_1-sulfo ; on verse alors 20 p. acétique à 30°B, et 13 p. acétylacétique ; après solution, on chauffe 80°C., et ajoute HCl ; ce produit est filtré, lavé et séché. On peut opérer avec le dioxy-tartrique, l'oxalylacétique, etc. Avec la diazo-aniline, on a un rouge solide aux acides et aux alcalis ; avec la diazo acétanilide on a un bleu rougeâtre.

Colorants monoazoïques brun jaune à brun rouge [*Badische*] (B. F. 304736, 22 oct. 1900-21 janv. 1901).

Copulation des diazo picramique avec les *m*.-oxyphénylglycine sulfo obtenus par l'action du chloroacétique sur les amino-phénols sulfo, en présence d'acétate de sodium. Après chromatage, les colorants sont solides au foulon et ne dégorgent pas sur les blancs.

Mat. color. azoïques et prod. intermédiaires pour leur préparation [*Bayer*] (add. du 16 oct. 1900-22 janv. 1901 au B. F. 297367).

Les aminonaphtols, traités par le chlorure d'éthylène, forment des dérivés de l'urée de la formule :



qui se combinent à 2 mol. de diazo pour donner des colorants directs, orangé rouge avec la diazo-aniline bleu-rouge avec la diazocétanilide.

Avec le chlorure d'acétyle-chloré, on arrive aux corps :

$$RNH.CH^2CO.HN.R$$

qui, comme les précédents, se combinent avec 2 mol. de diazo.

En traitant les thio-urées par NH^3 ou des amines primaires en présence d'un agent absorbant H^2S on a des dérivés des guanidines :

$$\begin{array}{c} RNH.C.HN.R \\ \| \\ N.R \end{array}$$

qui se condensent avec 3 mol. de diazo.

Mat. color. à mordants de nuances jaune, orange et rouge [*Cie. Par.*] (B. F. 305491, 22 nov. 1900-fév. 1901).

Combinaison de la **5** pyrazolon et de ses dérivés (**1** phényl. — **3** méthyl,-**1** *p*. sulfophényl, **3** méthyl ; **1** *p*.- phényl, **3** carbonique-**1** *p*. sulfophényl, **3** carbonique) avec des diazo d'aminophénol. Les colorants formés teignent les mordants et sont rendues plus solides par un passage au bichromate, au lieu d'être détruites comme le sont en général les azoïques dérivés des pyrazolones.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Colorant brun pour coton** [*Act. Gesell*] (B. F. 304784, 23 oct. 1900, 22 janv. 1901).

Chauffage, avec du soufre, et des sulfures du **2. 4. 6.** trinitrotoluène.

Production de nouveaux dérivés de l'alphyl-1-4, nitronaphtylamine et de nouveaux colorants substantifs contenant du soufre, qui en dérivent [*Bayer*] (B. F. 303299, 8 oct 1900-7 janv. 1901).

Les **1.4.3** et **1'.4.8** chlorodinitronaphtalène échangent facilement leur Cl contre un aminophénol, ou une diamine en présence d'acétate ou de carbonate de soude.

Les nouveaux produits, chauffés avec du soufre et du sulfure de sodium, donnent des colorants noirs, teignant directement le coton, sans agent oxydant.

Colorant brun pour coton [*Act. Gesell*] B. F. 304785, 23 oct. 1900-22 janv. 1901.)

Chauffage avec du soufre et des sulfures de l'azoïque : **4** nitro **2** aminophénol + *m* toluylène diamine.

Mat. col. bleue contenant du soufre et dérivant de la *p*.- amino *p*.- oxydiphénylamine [*Cie Par.*] (B. F. 304884, 26 oct. 1900-26 janv. 1901).

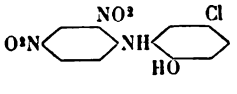
Au lieu d'employer, comme dans les D. P. 109352, le *p*-amino *p*-oxy-diphénylamine *o*-sulfo, on chauffe de la *p*.-amino-*p*-oxydiphénylamine du D. P. 112180 avec S et Na^2S. Le bleu formé est solide à la lumière au lavage et au foulon.

Mat. color. soufrées pour coton dérivant des 1. 8. et 1. 5. dinitro naphtalène, du trinitro naphtalène et de leurs dérivés. [*Cie Par.*] (B. F. 304981, 30 oct. 1900-25 janv. 1901.)

En chauffant, avec du soufre et des sulfures, les **1. 5.** ou **1. 8.** dinitronaphtalène, en présence de clorure de zinc, on a des noirs plus corsés que sans zinc, surtout avec le **1. 8.**

Colorant sulfuré pour coton [*Act. Gesell*] (B. F. 305031, 2 nov. 1900-31 janv. 1901.)

La dinitrochloro-oxydiphénylamine :



Digitized by Google

bouillie en solution aqueuse, avec du soufre et du sulfure, donne une couleur directe corinthe très intense et différente de celle obtenue par la fusion des mêmes corps.

Produits de condensation des 1. 5. et 1. 8. dinitronaphtalènes et mat. color. qui en dérivent (*Cie. Par.*) B. F. 305258 9.-nov. 1900, 7 fév. 1901.)

Les **1. 5.** et **1. 8.** dinitronaphtalène, chauffés avec un phénolate alcalin, donnent des substances noir brun solubles dans la soude caustique contrairement au produit obtenu par le glucose et la soude (D. P. 79208). On peut ainsi condenser avec des amines et des diamines. Ces produits de condensation teignent la laine en brun ; chauffés avec des sulfures, ils donnent des colorants soufrés allant du brun au noir.

Procédé pour obtenir à l'état pur, le colorant soufré dérivant de la *p*-dialcoylamino-*p*-oxydiphénylamine ainsi que son leucocomposé [*Man. Lyon.*] (B. F. 305494, 17 nov. 1900-15 févr. 1901).

Pour séparer le bleu du B. F. du 5 sept. des produits noirâtres dont il est difficile d'éviter la formation dans la réaction, on dissout la cuite dans 150 lit. d'eau et ajoute HCl jusqu'à précipitation complète et que la solution ne se colore plus à l'air. On filtre, lave et ajoute HCl normal, à 60°C, jusqu'à réaction à l'orangé, dans 1000 lit. d'eau à 90°C, on filtre pour séparer la partie insoluble et de la solution, on précipite par 100 lit. d'eau salée le leuco-bleu qui, redissout dans 20 k. NaOH à 40°B est oxydé par un courant d'air. Après oxydation complète, on neutralise l'excès de soude et filtre le colorant.

Dérivés soufrés des indophénols à l'état pur [*Ind. chim.*] (add. du 19 nov. 1900-19 févr. 1901 au B. F. 298075).

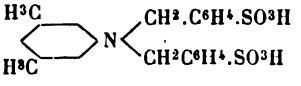
Les colorants sulfurés, en particulier les noirs Vidal, immédiat, pyrogène, sont agités avec leur poids de soude caustique à 30° B., et laissés ensuite plusieurs heures en contact. La masse se chauffe et dégage souvent des gaz, notamment de l'ammoniac. Le produit peut être employé tel quel ou isolé.

Pour accélérer la réaction ou en augmenter l'effet, on ajoute du chlore (gaz ou solution) ou ses composés oxygénés, ou enfin d'autres agents oxydants.

On peut aussi opérer directement avec les fibres teintes unies.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Nouvelles mat. col. dérivées des triphénylméthanes** [*Bayer*] (B. F. 304440, 11 oct. 1900-9 janv. 1901).

Condensation des hydrols avec la base :



Le bleu obtenu est résistant aux alcalis. On arrive à un colorant isomère, en condensant 1 mol. *p*.-dialcoylaminobenzaldéhyde avec 2 mol. de méthylbenzyle *m*.-toluidine sulfo. Les 2 CH^3 sont toujours en ortho du C central, mais dans deux noyaux.

Matières colorantes bleues acides dérivant de la naphtyl-*m*.-phénylènediamine [*Cie Par.*] (B. F. 304418, 10 oct. 1900-9 janv. 1901).

Le β-naphtol et la *m*.-phénylènediamine donne facilement la β-dinaphtyl-*m*.-phénylènediamine, laquelle, condensée avec une cétone diaminotétralcoylée en présence de SO^4H^2 pas trop concentré, fournit un mélange de triphényl ou diphénylnaphtylméthane et de son acide monosulfoné. Ce mélange, sulfoné avec de l'acide fumant, conduit à un bleu tenant le milieu, par sa nuance, entre le *Violet acide GBN* et le *Bleu pour laine R*.

ACRIDINE. — **Colorants jaune orangé dérivés de l'acridine** [*Act. Gesell.*] (add. du 11 oct. 1900-9 janv. 1901 au B. F. 243315).

On chauffe 4 h., à 150-160°C, sous pression, 20 k. tétraminoditolylméthane (formaldéhyde sur *m*.-toluylènediamine) avec 32 k. alcool méthylique et 36 k. HCl à 20°B. Le colorant, soluble dans l'eau en jaune orangé avec fluorescence jaune vert, teint en jaune orangé clair le coton mordancé.

Avec moins d'alcool (12 k.) le colorant est plus jaunâtre et il faut oxyder la leucobose avec le perchlorure.

ANTHRACÈNE. — **Prép. de produits halogénés au moyen de la 1.4′ diaminoanthraquinone et mat. color. dérivées** [*Badische*] (add. du 12 nov. 1900-12 févr. 1901 au B. F. 292271).

Rectification à l'addition du 27 août, donnée comme dépendante du brevet du 4 mai 1899, alors qu'elle visait le B. F. 292271 du 4 sept. 1899.

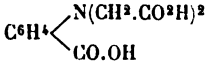
Colorants solubles dans l'eau au moyen de dérivés halogénés des monoaminoanthraquinones sulfo [*Badische*] (B. F. 298819, 2 avril-18 juill. 1900).

Les mono amino-anthraquinones sulfo, par les halogènes, se transforment en dérivés halogénés sans perdre de groupes sulfo. Les nouveaux corps teignent déjà la laine en nuance allant du rouge au brun. Chauffés avec des amines aromatiques, ils se transforment en colorants allant du violet au bleu.

Ex. I : 50 k. α-aminoanthraquinone sulfonate de Na dans 1000 lit. d'eau, sont additionnés à 70-80°C, de 110 k. Br et chauffés au b.-m., jusqu'à réaction complète. On précipite par le sel, filtre et sèche, 10 k. de ce dérivé bromé, sont chauffés à l'ébullition jusqu'à ce que la coloration rouge au début, devienne violette et n'augmente plus. L'excès d'amine est enlevé avec de l'éther, le colorant reste.

INDIGO. — **Colorants indigotiques** [*Badische*] (B. F. 304491, 13 oct. 1900-10 janv. 1901).

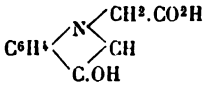
L'anthranilodiacétique :



produit secondaire de l'action de l'ac. anthranilique sur le chloracétique, se forme, avec bon rendement, en chauffant, 10 h. à 80°C, 137 k. anthranilique, 190 k. chloracétique et 165 k. CO^3Na^2 dans 1000 lit. d'eau. L'anthranilodiacétique, précipité par un acide, fond à 215°C; il se dissout dans l'eau avec fluorescence bleue.

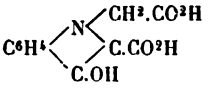
Digitized by Google

Chauffé, 10 h. à reflux, avec 2 p. lessive de soude, il se transforme en indoxylacétique :



cristaux jaune, p. f. 165°C., avec décomposition, solution aqueuse, fluorescence verte.

Il se forme dans cette réaction, un corps intermédiaire : l'indoxyloacétique carboxylé :



qui s'obtient, en chauffant, 1 h. à 200°C, 319 k. anthranilodiacétate de Na neutre avec 500 k. KOH, et versant la fonte dans SO^4H^2 dilué et froid. Il fond à 150°C en se décomposant.

Les deux dérivés ci-dessus, oxydés en solution aqueuse, par un courant d'air, fournissent l'indigodiacétique fondant à 190° C., en se décomposant et teignent la laine en vert bleu. En chauffant 1 h. à 300°C, 319 k. d'anthranilodiacétate de Na avec 500 k. KOH et 300 k. CaO on a l'indigo.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Transformation de l'indigo sec en une poudre fine, propre à la teinture à la cuve ainsi qu'à la préparation des pâtes d'indigo qui ne déposent pas** [*Badische*] (B. F. 305064, 3 nov. 1900-15 avr. 1901).

En broyant l'indigo au désintégrateur, on l'obtient sous forme d'une poudre volumineuse qui convient parfaitement à la teinture à la cuve et à la préparation de pâte ne déposant pas.

Production de teintures bleues sur laine [*Act. gesell.*] (B. F. 304499, 31 oct. 1900-10 janv. 1901).

On passe aux sels de cuivre, en bain acide, la laine teinte avec les azoïques dérivés du **2.3** amino-naphtol 6 sulfo avec les **1.8** amino-naphtol S sulfo.-, **3 6**-, **3 5**-, **4 6** et **2 4** disulfo.

Procédé pour augmenter la solidité à l'eau des teintes obtenues sur la fibre végétale avec des colorants substantifs [*Léonhardt*] (B. F. 304507. 13 oct. 1900-10 janv. 1901).

On traite, en remuant tous les 10', 1 h. à froid, le coton teint (100 k.), dans un bain de sulfate d'aluminium (10 k.), et d'acétate de sodium 10 k. dans 2000 lit. d'eau. Le bain se prépare en dissolvant séparément les sels dans 50 lit. d'eau chaude; on laisse refroidir, mélange et porte à 4000 lit. Le bain peut servir plusieurs fois en ajoutant 1/3 des ingrédients employés.

[*Cie Par.*] (add. du 30 oct. 29 janv. 1901 au B. F. 300275).

Addition à la rédaction du brevet principal, des mots acides alcoyles **1.8** amino-naphtol sulfo.

Procédé de teinture aux couleurs sulfurées [*Descat*] (B. F. 305168, 6 nov. 1900-5 fév. 1901.

On donne aux textiles un fond avec un sel de fer, sulfate, pyrolignite ou rouille, que l'on fixe en carbonate de soude. Après quoi on teint, les nuances seraient plus corsées... et le prix aussi.

Procédé pour annuler l'affinité de la laine pour les matières colorantes [*Cie Par.*] (B. F. 305233, 8 nov. 1900-7 fév. 1901).

La laine traitée par des mordants à l'ébullition puis par des sels métalliques (antimoine et chrome) à chaud, perd en grande partie son affinité pour les colorants.

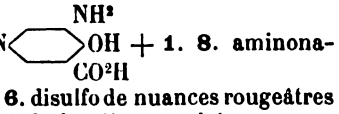
Ex I : 100 k. de fils sont chauffés, 1 h., en remuant dans 3000 lit. d'eau contenant 10 k. de tannin. On passe ensuite 1/2 h. dans un second bain renfermant 3000 lit. d'eau, 1 k. ac. oxalique et 5 k. d'émétique. On rince ensuite en ajoutant préférablement 3 k. stannate et 3 k. HCl concentré. En tissant cette laine ainsi préparée avec de la laine blanche, on obtient, à la teinture, des effets bicolores.

Ex II : 100 k. laine en bourre sont mordancés en bichromate et tartre, puis teints en céruléine. On traite ensuite à l'ébullition, par une décoction de sumac puis passe en émétique. La laine ainsi traitée, filée avec de la laine blanche, fournit des draps qui, à la teinture prennent deux nuances de contraste différent.

Production d'effets nouveaux sur tissus composés de fibres animales et de soie artificielle [*Man. Lyon*] (B. F. 305261, 9 nov. 1900-7 fév. 1901).

En tissant de la laine ou de la soie avec de la soie artificielle (de préférence la soie cellulosique et non nitro-cellulosique) et teignant avec des colorants acides ou basiques, la soie artificielle reste blanche et forme un effet blanc sur fond teint. On peut ainsi, par un remontage approprié, teindre la soie artificielle en certaines nuances.

Procédé pour teindre la laine en nuance solide à la lumière [*Bayer*] (B. F. 305518-19-nov. 1900-16 févr. 1901.

Les colorants :  + **1. 8.** aminonaphtol **4** ou **2. 4.** ou **3. 6.** disulfo de nuances rougeâtres sont rendus solides à la lumière, sur laine, par un passage en un sel de cuivre, ou addition de ce sel au bain de teinture même.

Procédé perf. pour la teinture et l'impression dans les matières colorantes sulfurées pour le coton [*Act. Gesell*] (add. du 3 nov. 1900-10 févr. 1901 au B. F. 304419).

On substitue à l'alcali. caustique du brevet principal, un mélange de sulfure et de carbonate de soude. Par ex. 5 k. noir T extra sont dissous dans 100 l. d'eau et 50 k. de sulfite neutre, cette solution est ajoutée au bain de teinture préparé en ajoutant 15 k. de carbonade de soude, 5 k. glucose à environ 1000 l. d'eau, on chauffe à l'ébullition et introduit 50 k. coton; après 1 h. 1/2 on rince et sèche.

MACHINES. — **Procédé et dispositif pour teindre, blanchir et traiter le coton et autres matières textiles** [*Lindley et Asworth*] (B. F. 302080, 11 juill.-12 oct. 1900.)

Dans un réservoir *a*, se trouve une cage ou roue *c* tournant sur un arbre creux *b* muni de conduits *b*.

Digitized by Google

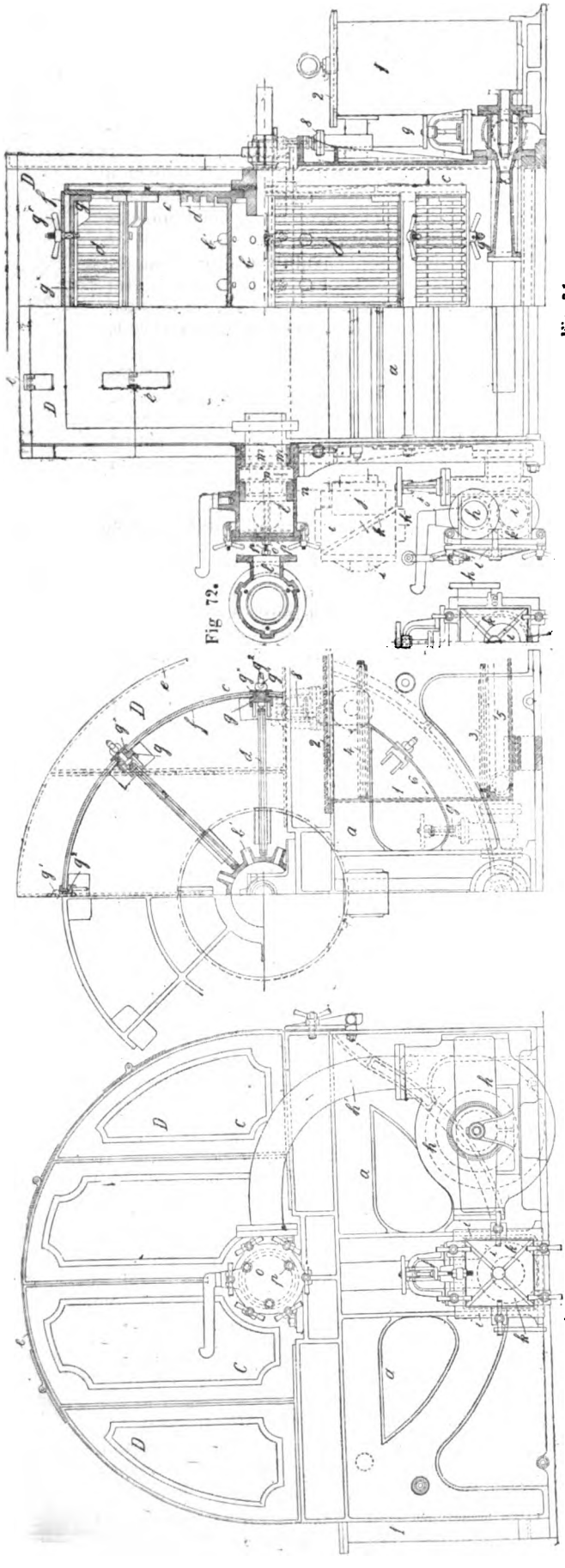


Fig. 69. Fig. 70. Fig. 72. Fig. 73. Fig. 71.

La cage *c* est divisée en compartiments au moyen de plaques mobiles *d* disposées dans des feuillures *d* pratiquées dans les côtés de la cage *c*. Le tout est enveloppé d'un tambour D, muni de portes *e* l'accès aux compartiments de la roue *c*. Le coton ou tout autre matière est placé dans les compartiments de la roue qui tourne lentement ; la partie inférieure plonge dans la teinture, tandis qu'une pompe *h* aspire le bain et l'envoie à travers l'arbre creux perforé d'où il se répand sur la matière. Pour éviter l'entrainement de parcelles de fibres qui obstruraient la pompe, on fait passer le liquide dans une cage munie d'une grille *k*, facile à nettoyer par la porte *i*. Un presse étoupe *mm* avec garniture *n* assure l'étanchéité de l'arbre tournant, il est règlable du dehors. Un réservoir *e* permet d'effectuer la dissolution des couleurs, un injecteur 7 sert à chauffer le bain (fig. 69 à 71).

Procédé de gravure pour rouleaux servant à l'impression des tissus et papiers peints, au gaufrage : l'imprimerie, etc. [*Dejey*] (add. du 12 juill.-23 oct. 1900 au B. F. 301054).

Application « au galvano » d'imprimerie des procédés décrits antérieurement.

Système de chaîne pour les machines à teindre et à sécher les tissus. [*Sté. Bemberg*] (B. F. 304441, 11 oct. 1900-9 janv. 1901.)

On remplace les charnières par un simple petite mousqueton circulaire qui donne la mobilité dans tous les sens à la faveur d'un pont à rotule.

Machine pour la teinture des tissus en largeur avec renversement de la marche des tissus Jigger [*Schreiner*] (B. F. 303056, 17 août-22 nov. 1900).

L'auge *a* se termine par le bas en un baquet *b* en forme de chenal, fermé par un couvercle *c* qui laisse des deux côtés deux fentes libres pour le passage de la marchandise. Le bain de teinture est lancé à travers le court tuyau recourbé *c* dans le baquet *b* par un moteur *d* et revient dans le moteur par le tuyau recourbé plus long *f*. A l'intérieur de ce tuyau plus long *f* est placé le tuyau de vapeur perforé *g*. Le tuyau *h*, d'arrivée de la solution colorante concentrée, aboutit entre le moteur *d* et le tuyau de vapeur *g* (fig. 74 et 75).

La marchandise se déroule du cylindre porteur *i* sur le cylindre tendeur *k*, conduite par les cylindres guides *l*, *l'*, *l* à travers le bain qui se trouve dans le baquet *b*, elle arrive ainsi sur le second cylindre tendeur *m* pour s'enrouler sur le second cylindre porteur ou enrouleur *n*. Le mouvement du cylindre *i* est freiné par l'action d'un poids *a*, tandis que le mouvement du cylindre *n* est produit par le frottement du cylindre *m*, qui lui-même est actionné par l'arbre moteur *p*, par l'intermédiaire de l'engrenage conique double *g* et du pignon *r*. En raison de ce que le diamètre des cylindres porteurs *i*, *n*, reposant sur les cylindres tendeurs *k*, *m*, varie constamment, les dits cylindres *i*, *n* ne sont pas établis à demeure, mais peuvent au contraire monter et descendre dans les coulisses *s*, *t*, des supports, et être complètement enlevés après retrait des verrous *u*, *v*. Le renversement de la marche de la marchandise est obtenu par la roue dentée conique double *g*, amenée au moyen du levier *x*, en contact avec le pignon conique *y* du cylindre tendeur *k* et le poids de freinage *o* placé sur le rouleau porteur *n*.

Digitized by Google

Pendant l'opération, le bain de teinture s'enrichit de substance colorante, mais en même temps le poids du cylindre enrouleur *n* augmente, et il en

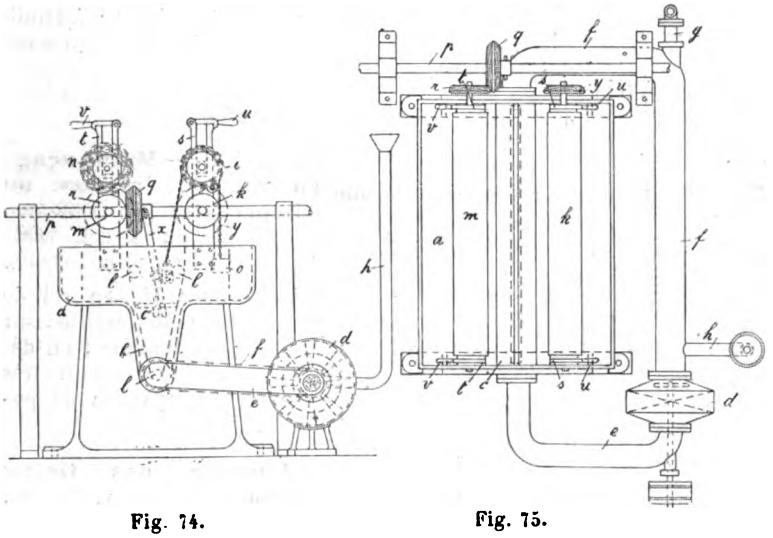


Fig. 74. Fig. 75.

résulte que la marchandise est plus fortement comprimée. Avant déroulement complet, on change la marche de la marchandise en renversant à cet effet le levier *x* et en même temps aussi le sens de la circulation du bain de teinture, et on laisse pénétrer la seconde moitié de la solution colorante concentrée, qui, dès lors, passe sur l'autre bord de la marchandise et partant produit également dans ce sens une teinture régulière.

Appareils pour traiter les écheveaux de fil par des liquides [*Loke*] B. F. 304846, 25 oct. 1900 23 janv. 1901.

L'appareil est composé d'un réservoir en fer renfermant une cuve en bois dont le fond et les parois inférieures sont munies de canneaux formant communication entre un espace ménagé en-dessous de la cuve.

Dans cet espace est disposé un anneau mobile qui empêche le reflux des liquides par les canneaux latéraux. La teinture terminée, on presse la marchandise ; l'anneau mobile s'éloigne du fond et le liquide s'écoule par les orifices latéraux et ceux du fond. Une pompe assure les circulations du liquide.

Machine à teindre les étoffes en large [*Cadgène*] (B. F. 303147, 20 août-23 nov. 1900).

Le bain, contenu dans un bac rectangulaire est aspiré au moyen d'une pompe centrifuge et projetée avec une forte pression contre l'étoffe, pendant que celle-ci circule extérieurement autour d'un cylindre de grande dimension, construit en forme de treillage spécial, afin que le liquide en traversant l'étoffe ou arrivant en excès puisse retomber dans le bain lui-même, lequel bain se renouvelle sans cesse de sa propre substance par le simple effet de l'aspiration et du refoulement.

a est le bac rectangulaire recevant le bain (fig. 76 à 78).

b est le cylindre de grande dimension dont la surface *c* est construite en forme de treillage (fig. 78), et plonge en partie dans le bain. Ce cylindre est disposé sur le bac *a* de manière à pouvoir tourner et laisse retomber le liquide traversant l'étoffe ou arrivant en excès dans le bain.

d est le rouleau où l'étoffe se déroule.

e est le rouleau de caoutchouc sur lequel l'étoffe, après avoir circulé autour du cylindre *b*, s'enroule.

f, f, sont les tubes ayant des perforations destinées à faire sortir le liquide en forme de jets.

g est une pompe centrifuge destinée à aspirer le liquide du bain et le projeter contre l'étoffe pendant que celle-ci circule extérieurement autour du cylindre *b*.

h est le tube d'aspiration.

i est le tube de refoulement.

k et *k'* sont des tubes de distribution, communiquant avec les tubes perforés *f*.

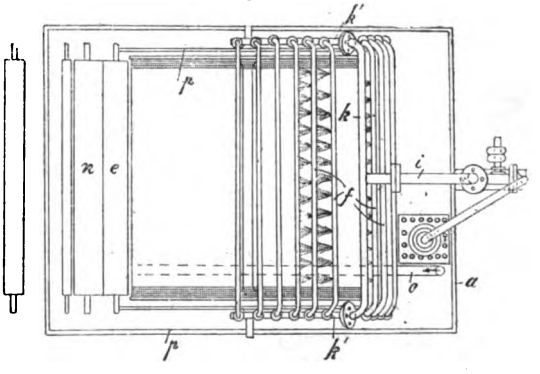
m, m sont deux leviers coudés à contre-poids *l*.

n est le rouleau mis sous l'influence des leviers *m* et contre-poids *l*, destiné à calandrer l'étoffe, c'est-à-dire à tirer le liquide abondant de l'étoffe lors de son enroulement sur le rouleau *e*.

p, p sont deux plaques protectrices destinées à éviter la dispersion latérale du liquide projeté.

o est le tube de vapeur dissimulé dans le bac *a* et

Fig. 76.



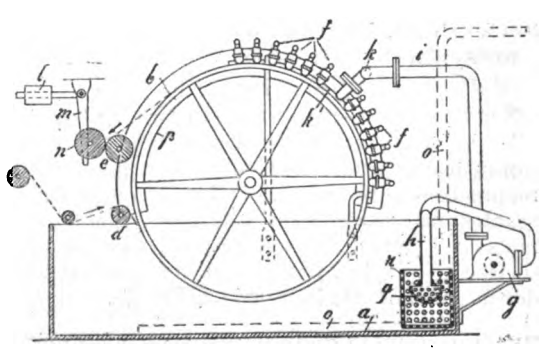
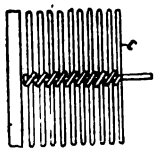


Fig. 77.

Fig. 78.



destiné à maintenir ou élever la température du bain.

q est la pomme en forme de champignon percée de trous et fixée à l'extrémité du tube d'aspiration en vue d'éviter que des corps étrangers ne viennent obstruer les tubes perforés.

Digitized by Google

r est le panier de toile métallique protégeant la pomme *q*.

Perfectionn. dans les machines ou appareils employés en teinture, [*Worth*] B. F. 304754 22 oct. 1900-21 janv. 1901.)

Pour enlever automatiquement de la cuve à teinture A la marchandise, remuée par les palettes B, on dispose un bras oscillant, rateau ou élévateur C, qui la transporte sur un treillis mobile sans fin D, et l'amène sous un arrosoir E, d'où elle tombe dans un wagon F, qui la conduit dans une autre partie de l'usine.

Fig. 79.

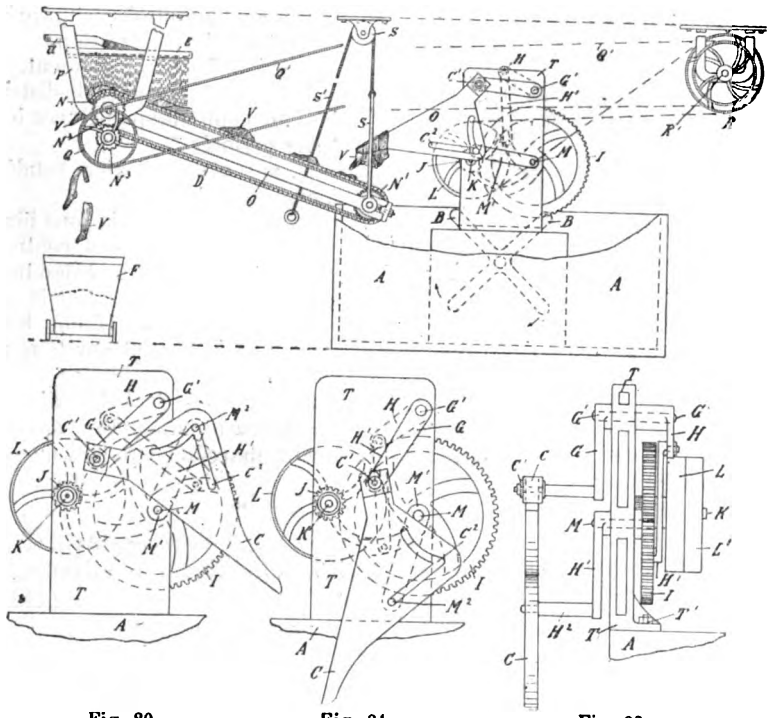


Fig. 80. Fig. 81. Fig. 82.

Perfectionn. à l'étoffe marchande imprimée présentant des couleurs changeantes [*Hope*] (B. F. 304003 25 sept.-26 déc. 1900).

Sur une pièce ayant une surface lustrée à la calendre, on imprime des lignes dont la couleur contraste avec celle de l'étoffe, très fines et assez rapprochées pour produire l'effet de couleurs changeantes. La surface étant vue à des angles différents de lumière, la couleur étant retenue sur la surface lustrée de l'étoffe et une ornementation à dessin pouvant être imprimé sur l'étoffe.

Perfect. dans la charge des tissus en pièces [*Faure*] (B. F. 304228, 5 oct.-4 janv. 1901).

Emploi pour la charge des tissus de soie de l'appareil dénommé « extensur », composé d'un récipient à volume réduit, dans lequel sont un certain nombre de cylindres plongeant dans le bain de charge et sur lesquels s'enroule le tissu. En d'autres termes, au lieu d'opérer en boyau dans des barques volumineuses, on opère au large et dans un récipient d'un volume réduit.

Les brevets français sont, il ne faut pas l'oublier, S. G. D. G., heureusement !

Produit industriel pour teintures murales et autres [Sté *Salubra*] (B. F. 304531, 19 juill. 1900-janv. 1901).

Les teintures recouvertes de peinture à l'huile sont gaufrées en diagonale. Le brillant obtenu serait inaltérable.

Et l'on appelle cela une invention !

IMPRESSION. — **Mordançage en vue de teinture ou d'impression** [Sté *d'hélioteinture*] (add. du 3 oct. 1900-6 janv. 1901 au B. F. 303700).

L'étoffe foulardée en sel de fer, est séchée puis exposée sur un cliché, à la lumière ; on développe l'image en bain très étendu de ferricyanure de potassium.

Mordançage des tissus teints [*Kalle*] (B. F. 304453, 12 oct. 1900-10 janv. 1901).

On imprime sur tissu teint un mordant renfermant du bisulfite de K. et de l'aluminium en poudre; on obtient ainsi des dessins blancs sur fond coloré. En ajoutant au mordant une couleur, on a un dessin coloré sur fond également coloré.

Impression du coton à l'aide de colorants soufrés [*Bayer*] (B. F. 305009, 31 oct. 1900-30 janv. 1901).

En ajoutant à la pâte d'impression du zinc pour précipiter les composés soufrés nuisibles, que l'on élimine par tamisage :

Ex. : 15 gr. noir katigène S. W. ou noir immédiat concentré.
20 gr. d'eau.
10 gr. poudre de zinc.
18 gr. soude.

On fait cuire jusqu'à réduction complète du colorant, annoncé par le passage de la nuance bleu verdâtre au jaune verdâtre.

On ajoute ensuite :

35 gr. adragante 65 p. 1000, et
2 gr. glucose pour augmenter sa stabilité.

La pâte refroidie est tamisée, on imprime, sèche vaporise 10' sous pression, lave et savonne.

Le noir serait très beau.

Perfect. dans l'impression des tissus tricotés sur métiers circulaires et rectilignes en général [*Bonbon*] (add. du 2 oct. 1900-10 janv. 1901 au B. F. 301081).

Le fil f se trouvant réparti sur les aiguilles A B par les platines de cueillage B, une roue c, divisée suivant le dessin à obtenir et placée sous les platines, vient déposer la couleur sur le fil. On peut également employer la disposition représentée (fig. 85 et 86). La roue à couleur D est unie et sa circonférence est garnie de drap ou de caoutchouc ou d'une matière

Digitized by Google

quelconque plus ou moins élastique. Cette roue D est placée sous les platines B, de façon à ne pas les toucher mais à s'en trouver très près.

Une roue C, divisée suivant le dessin à obtenir, est placée au-dessus des platines et fait descendre légèrement celles qui doivent teindre, de façon à les amener en contact avec la roue à couleur D, et par ce fait, teindre le fil en cet endroit, comme le montre le tracé ponctué (fig. 84).

La couleur peut-être déposée sous la roue C (fig. 84

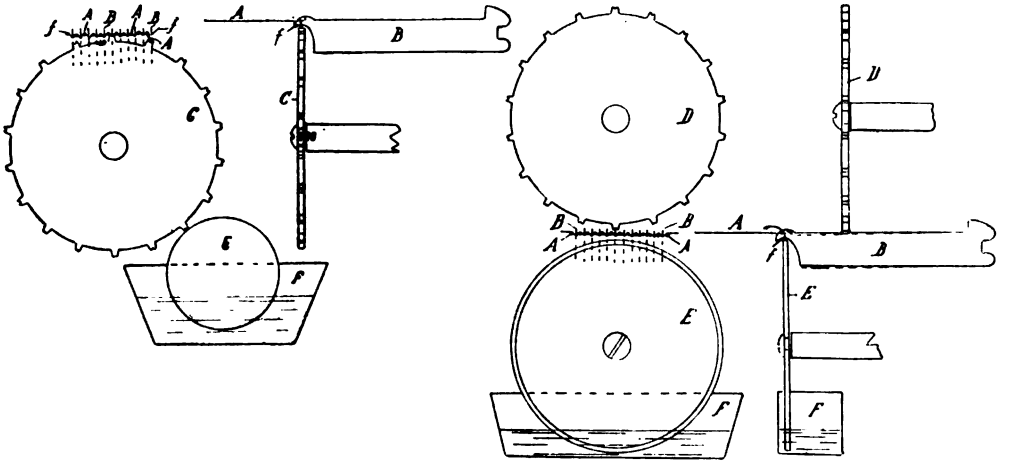


Fig. 83. Fig. 84. Fig. 85. Fig. 86.

par un tampon de couleur E tournant contre elle, ou bien le bas de la roue à couleur peut tourner dans une petite cuvette F, contenant la couleur dont le niveau est entretenu constant, ou par tout autre moyen.

MERCERISAGE. — **Procédé pour augmenter le brillant des fils, fils retors et tissus mercerisés** [*Gassner*] (add. du 26 sept.-29 déc. 1900 au B. F. 276512).

Les fils ou tissus mercerisés, soit encore humides, soit séchés, mais toujours tendus, sont soumis à l'action d'un jet de vapeur sous pression, on les sèche ensuite sans tension.

BIBLIOGRAPHIE

HANDBUCH DER FARBEREI DER SPINNFASERN, von Dr RICHARD LŒWENTHAL. — Deutsche Ausgabe des englischen *Handbuch's der Färberei*, von Dr EDMOND KNECHT, CHRISTOPHER RAWSON, und Dr RICHARD LŒWENTHAL (Zweite Auflage).

Cet ouvrage représente la 2e édition de la version allemande, faite en 1894 par M. R. Lœwenthal, du *Manual of dyeing*, qu'avaient publié en 1893 MM. Ed. Knecht, Chr. Rawson, et R. Lœwenthal.

Cette nouvelle édition se distingue de la première par un certain nombre de remaniements et d'additions.

Le plan général de l'ouvrage s'écarte très peu de celui qu'avait adopté le savant professeur de Leeds, M. J.-J. Hummel, en 1885, pour son célèbre petit traité *The dyeing of textile fabrics*.

Généralités sur les fibres textiles, les couleurs et les mordants, théorie de la teinture, étude de l'eau, blanchiment, drogues et mordants, matières colorantes naturelles, matières colorantes artificielles, couleurs minérales, opérations de la teinture et appareils pour la teinture en grand, détermination de la solidité des couleurs. Analyse de l'eau, des drogues, des matières colorantes. Essais des fibres textiles et des tissus. Données numériques relatives aux mesures de capacité, de longueur et de poids, aux densités, à la thermométrie, la vaporisation, l'hygrométrie, etc...

Tel est le sommaire des sujets traités.

Certains chapitres plus particulièrement intéressants, nous semblent devoir être signalés au lecteur.

L'étude des fibres textiles est de ce nombre. Celle du coton comprend le mercerisage sous tension, qui n'était pas connu lors de la première édition, et dont l'importance devient chaque jour plus considérable. Les considérations théoriques sur ce sujet sont complétées, dans un chapitre spécial, par l'étude des principales machines à merceriser sous tension les écheveaux et les tissus.

Le blanchiment fait l'objet d'une excellente monographie.

Nous signalerons pour le coton le blanchiment à la soude dans l'appareil Thies et Herzig, dont les avantages nous semblent exactement analysés et appréciés.

Les mordants donnent lieu à une fort intéressante étude : à noter le mordançage de la laine au chrome, en particulier au moyen du bichromate de potasse.

Parmi les matières colorantes naturelles, nous distinguerons le chapitre consacré à l'indigo, que complètent des notes relatives à l'indigo artificiel de la B. A. S. F.

Les matières colorantes artificielles, à elles seules, remplissent plus de 500 pages, c'est-à-dire le tiers de l'ouvrage.

Digitized by Google

Les auteurs les divisent en six groupes : couleurs basiques, rhodamines et éosines, colorants acides, colorants directs pour coton, couleurs sur mordants, couleurs par développement (noir d'aniline, indophénol et indigo, azoïques insolubles, couleurs soufrées).

Les caractéristiques de chaque groupe sont nettement indiquées : des généralités sur le mode d'emploi des colorants sont données pour les différentes fibres. Puis l'étude spéciale des principaux colorants du groupe, rangés par classe d'après leur nuance, comprend la préparation et la constitution chimique, les caractères physiques et chimiques et le mode d'emploi en teinture sur coton, laine et soie. Bien que les auteurs se défendent d'avoir voulu faire un recueil de recettes, peut-être auraient-ils pu, néanmoins, donner quelques chiffres relatifs aux quantités des drogues à employer pour un poids de fils ou de tissu donné.

Le chapitre relatif aux couleurs soufrées, dont l'emploi est de date récente, est aussi à signaler d'une façon spéciale.

Nous attirerons enfin l'attention sur la partie de l'ouvrage intitulé : *la teinture en grand*, où se trouve étudiée de manière très précise une partie importante de cette industrie, celle qui concerne les machines et appareils divers.

En résumé, ce *Traité de la teinture* répond bien au but que s'étaient proposé les auteurs : écrire un livre d'un niveau plus élevé que celui d'un recueil de recettes, et l'écrire pour des chimistes teinturiers, dont la culture ne s'effraie pas d'un appareil quelque peu scientifique.

M. Prud'homme.

* * *

CHEMIE DES ORGANISCHEM FARBSTOFFE (*Chimie des couleurs organiques*), de M. R. NIETZKI, 4e édition.

Lors de l'apparition de la troisième édition de cet ouvrage, nous en avons donné une longue analyse (*R. G. M. C.*, 1898, bibliographie). Pour la quatrième qui vient de paraître, nous donnerons la traduction de l'introduction de l'auteur qui résume les modifications et additions apportées au volume.

« Les trois années qui se sont écoulées depuis l'apparition de la troisième édition nous ont fourni un grand nombre de matières colorantes artificielles et importantes pour la technique, mais elles ne nous ont appris que peu de choses nouvelles au point de vue de leur constitution chimique. Il semble en effet que nous nous rapprochons de l'époque, où les matières colorantes organiques comptent parmi les corps dont la constitution est la mieux étudiée.

Si l'on peut dire cela des matières colorantes artificielles, on peut par contre avouer qu'à l'égard des couleurs naturelles nous sommes encore bien éloignés de ce but. Jusqu'ici la plupart d'elles formaient sous le titre : Matières colorantes de constitution inconnue, un appendice désagréable pour l'auteur autant que pour le lecteur. Peu à peu on a réussi à ranger une partie assez importantes des corps qui y furent traités, parmi les classes de matières colorantes bien connues et cette fois nous n'hésitons pas à y faire entrer quelques membres importants de ce groupe savoir les colorants extraits du bois jaune, du bois rouge et du bois de campêche, ainsi que la matière colorante contenue dans la cochenille.

L'apparition d'un ouvrage spécial excellent (*Chemie der natürlichen Farbstoffe*, von Dr Hans Rupe; Vieweg Verlag, 1900), qui traite des matières colorantes naturelles, à peu près sous le même volume que celui occupé par le présent ouvrage a été la cause de ce que je les ai supprimées en tant que nos connaissances concernant leur constitution ne suffisent pas pour les classer dans les groupes de matières colorantes chimiques. Mais je voudrais rappeler aux praticiens qui dans la quatrième édition ne trouveront pas telle ou telle autre matière colorante azoïque lancée récemment dans le commerce, que le cadre du volume ne permet pas de traiter à fond toutes les matières colorantes et que, vu le nombre considérable de matières colorantes existant actuellement dans le commerce, nous devons nous borner à indiquer les combinaisons chimiques vraiment typiques. »

Une question ? Est-ce parce que M. Nietzki ne parle pas le français qu'il omet de citer certains travaux français, ou est-ce parce qu'il les ignore? Nous ne voulons pas croire qu'un savant de la valeur de M. Nietzki obéit à cette conception mesquine, indigne d'un grand peuple en pleine prospérité et déjà signalée ici à plusieurs reprises, qui, chez nos voisins, leur fait *ignorer* tout ce qui n'est pas allemand et, ce qui est plus grave, les porte à donner des entorses à la vérité pour s'approprier les découvertes et les travaux des autres nations ! L. L.

* * *

CHIMIE DES MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES, par M. R. NIETZKI, avec préface de C. Friedel et E. Nœlting. Traduite sur la troisième édition allemande et mise au courant des derniers progrès d'après la quatrième édition allemande par MM. Ch. Vaucher, C. Favre et A. Guyot.

En même temps que l'édition allemande, nous recevions la traduction française de l'ouvrage ci-dessus de M. Nietzki, traduction restée longtemps sur le chantier, si l'on en juge par l'une des préfaces, datée du 18 juillet 1898 et signée du regretté Friedel ! Nous n'avons rien à ajouter qui n'ait déjà été dit ici même sur l'ouvrage lui-même.

ÉCHOS ET NOUVELLES

Une résurrection !

La Société française de couleurs d'aniline de Pantin (Ed. Ruch et Cie), dont nous avions annoncé la liquidation, vient de se reconstituer sous le nom de *Société nouvelle de couleurs d'aniline de Pantin*, anonyme par actions au capital de 50 000 francs. M. Edmond Ruch reste administrateur-directeur.

Meilleure chance à la nouvelle Société !

NUMÉRO SPÉCIAL

CONSACRÉ A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Ce numéro a reçu l'accueil le plus flatteur de nos abonnés, dont un grand nombre ont bien voulu nous envoyer leurs félicitations. Nous les remercions bien sincèrement ; leur approbation est un encouragement pour nous à continuer résolument dans la voie que nous nous sommes tracée : associer intimement la science à l'industrie pour faire profiter celle-ci des découvertes de celle-là, et celle-là de l'expérience et de la pratique de celle-ci.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

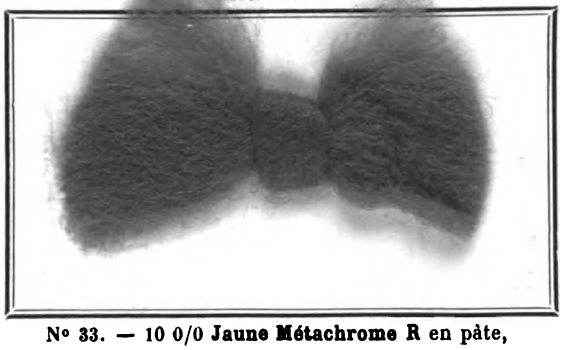
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

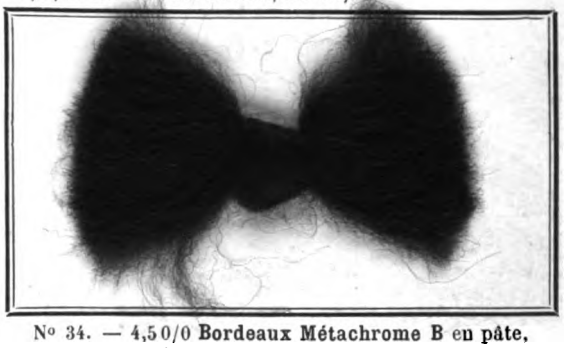
N° 53. TOME V. 1er Mai 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° V.

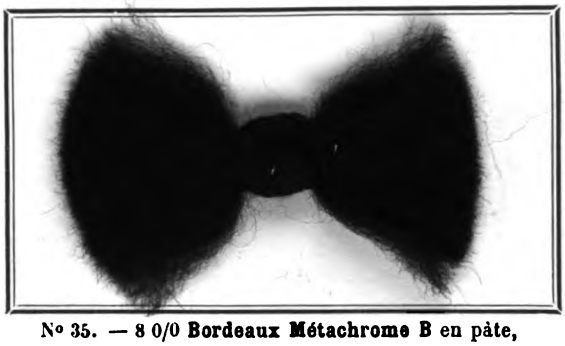
Colorants Métachrome (*Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin*).



N° 33. — 10 0/0 **Jaune Métachrome R** en pâte,
10 0/0 Mordant Métachrome.

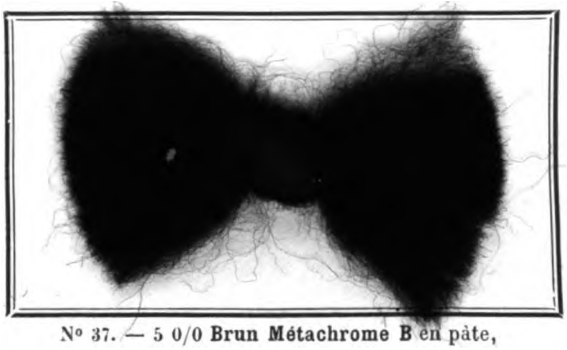


N° 34. — 4,5 0/0 Bordeaux Métachrome B en pâte,
4 0/0 **Jaune Métachrome R** en pâte,
9,5 0/0 Mordant Métachrome.



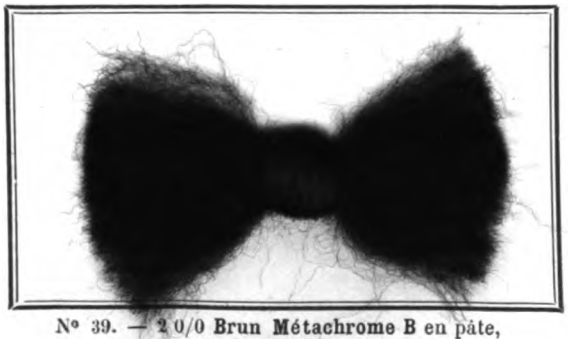
N° 35. — 8 0/0 **Bordeaux Métachrome B** en pâte,
8 0/0 Mordant Métachrome.

N° 36. — 2 0/0 **Brun Métachrome B** en pâte,
1,5 0/0 **Jaune Métachrome R** en pâte,
1,5 0/0 **Bordeaux Métachrome B** en pâte,
5 0/0 Mordant Métachrome.

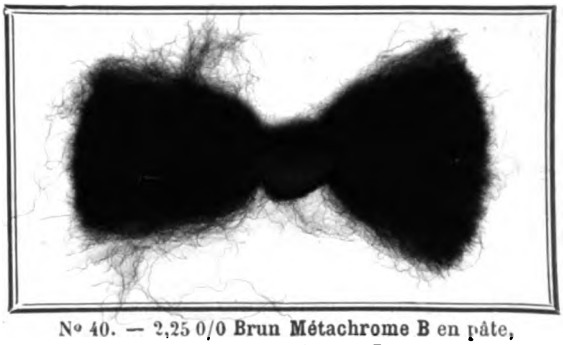


N° 37. — 5 0/0 Brun Métachrome B en pâte,
5 0/0 Mordant Métachrome.

N° 38. — 3 0/0 Brun Métachrome B en pâte,
3 0/0 **Jaune Métachrome R** en pâte,
6 0/0 Mordant Métachrome.



N° 39. — 2 0/0 Brun Métachrome B en pâte,
3 0/0 Jaune Métachrome R en pâte,
5 0/0 Mordant Métachrome.



N° 40. — 2,25 0/0 Brun Métachrome B en pâte,
2,25 0/0 **Jaune Métachrome R** en pâte,
0,75 0/0 **Vert de Chypre B**,
5,5 0/0 Mordant Métachrome.

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 54. — Tome V — 1er juin 1901

LA TEINTURE AVEC DES MORDANTS OXYGÉNÉS

Par M. C. LIEBERMANN.

M. A. Buntrock, dans la *Revue générale des matières colorantes*, 1901, **5**, p. 99, dit que la règle de Liebermann et Kostanecki, d'après laquelle seuls, parmi les dérivés de l'anthraquinone, les oxydérivés sont utilisables dans la pratique comme matières colorantes, et encore seulement dans le cas où ils renferment au moins deux hydroxyles dans la position *ortho*, s'applique bien aux anciennes matières colorantes, mais que, par suite des développements récents de la chimie des matières colorantes à base d'anthraquinone, cette règle n'est plus exacte. Il existe en effet des matières colorantes à base d'anthraquinone, ne renfermant pas des hydroxyles en position ortho, et même ne renfermant pas d'hydroxyle du tout, et qui néanmoins, teignent les matières textiles mordancées et non mordancées et peuvent être, par conséquent, des matières colorantes très précieuses. Il faudrait donc limiter le principe de Liebermann et Kostanecki aux matières colorantes renfermant les groupes hydroxyles au lieu de l'appliquer à toutes les matières colorantes dérivées de l'anthraquinone.

Cette objection de M. Buntrock provient, comme je le prouverai, de ce que M. Buntrock applique mal la règle établie par M. Kostanecki et moi et qu'il l'a reproduite d'une façon tout à fait inexacte. D'abord notre règle (Liebermann et v. Kostanecki, *Liebigs Annalen*, 1887, **240**, p. 246. *Berichte*, 1885, **18**, p. 2145), ne vise que les oxydérivés et non les dérivés de l'anthraquinone en général. Le passage en question de notre article (*Ber.*, **18**, p. 2145) est ainsi conçu : « On sait qu'une partie des oxyanthraquinones teint les mordants et forme ainsi des matières colorantes très importantes pour la technique; une autre partie ne teint pas les mordants. » Il résulte d'une façon évidente de cette phrase qu'aucun mot de notre règle ne prétend que des matières colorantes à base d'anthraquinone, même si elles ne renferment pas d'hydroxyle du tout, ne puissent être des matières colorantes très précieuses pour la pratique et teindre directement sans mordant des fibres animales. Prétendre cela serait tout à fait contraire au bon sens, car cela mettrait les matières colorantes à base d'anthraquinone en dehors de tout rapport avec les autres matières colorantes qui teignent directement les fibres animales lorsqu'elles renferment les groupements nécessaires à cet effet, ou qui forment des matières colorantes précieuses, comme par exemple l'indigo, même si elles ne teignent pas, à proprement parler, le coton, pourvu qu'on réussisse à en fixer la belle nuance solidement sur l'étoffe.

Notre règle de teinture à mordants ne se rapporte qu'exclusivement à la teinture des mordants oxygénés, notamment des mordants d'oxyde de fer et d'aluminium (1), au moment où la règle fut établie, et elle se confirme le mieux sur la fibre végétale indifférente (cellulose) où les influences autres que chimiques entre l'oxyde mordant et la matière colorante sont écartées par suite de l'indifférence de la fibre.

Notre règle exige, pour ce genre de teinture, mais pour ce genre seulement, au moins deux hydroxyles libres dans la position ortho. Notre règle ne s'occupe pas du tout de la teinture des fibres animales sans mordants.

Afin de motiver son objection, M. Buntrock cite trois exemples soi-disant contraires à notre règle :

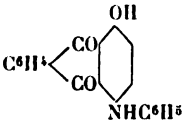
(1) Actuellement on emploie encore dans la pratique, pour voir les particularités des matières colorantes à mordants, beaucoup l'oxyde de chrôme qui teint avec une facilité remarquable, et dans les laboratoires d'essais de nombreux autres oxydes mordants (Sn, Co, Ni, Ur, etc.), même des terres rares (Th, Zr, etc.). Tous ne teignent pas avec la même facilité, de sorte qu'une matière colorante teint parfois déjà un mordant, mais pas encore l'autre. Mais cela n'est pas précisément en contradiction avec nos vues, depuis que j'ai défini la façon dont a lieu la teinture à mordants comme étant un problème de solidité de la plus grande résistance possible du sel teint contre la dissociation.

Digitized by Google

1° Le produit de condensation de la quinizarine avec deux molécules d'aniline qui ne renferme pas de groupe d'hydroxyle, fournit un sulfacide, présentant une matière colorante, verte, très solide qui teint en mêmes nuances la laine non mordancée et la laine mordancée.

Ainsi cette matière colorante teint la laine sans mordant et si elle teint la laine mordancée dans les mêmes nuances que la laine non mordancée, cela prouve que le mordant n'est nullement altéré par la matière colorante. Ce cas ne contredit donc pas notre règle, mais il la confirme.

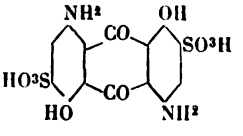
2° Le produit de condensation avec 1 molécule d'aniline :



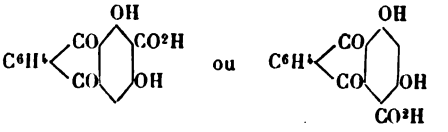
teint, après sulfonation, la laine non mordancée en bleu foncé et la laine chromée en vert bleu.

Voici encore le même cas, il ne s'agit aucunement de teinture à mordants, puisque la matière colorante teint directement la laine. La nuance plus verte de la laine chromée s'explique, car l'oxyde de chrome non altéré a une teinte verte qui s'ajoute à la nuance. Cela ne changerait même rien à la règle, si le mordant de chrome teignait dans ce cas en même temps, car le groupe de sulfonyle entrant pendant la sulfonation peut très bien se placer à côté du groupe d'hydroxyle et alors l'oxyde de chrome teindra éventuellement plus facilement sur la laine avec une matière colorante teignant directement la laine, attendu que dans ce cas la grande affinité de la fibre pour la matière colorante joue un rôle pour la solidité.

Le troisième et dernier exemple de M. Buntrock a réellement un rapport avec notre règle, savoir la diaminoanthrarufine disulfonée ayant pour formule :



et une diaminochrysazinsulfonée et teint le mordant : alumine ou oxyde de chrome sur coton. Mais ce cas même ne contredit nullement la règle établie par Kostanecki et moi, mais la confirme plutôt sous une forme plus large. Dans ces combinaisons il n'y a pas deux hydroxyles voisins, comme le texte de la règle le veut, c'est vrai, mais conformément au sens de la règle, il y a deux fois deux groupes acides, un groupe d'hydroxyle et un groupe de sulfuryle qui de commun peuvent prendre part à la formation du sel avec l'oxyde mordant. Ce cas est donc analogue à celui déjà signalé par Kostanecki et moi (*Annalen der Chemie*, 1887, **240**. p. 255) concernant la teinture avec le mussjistine qui est l'acide carbonique de la xanthopurpurine :



qui ne teint pas et dans lequel un hydroxyle et un carboxyle dans la position ortho jouent le rôle des deux orthohydroxyles dans la teinture à mordants.

Bien entendu, on ne veut pas dire par là que le groupe sulfonique soit partout dans la teinture à mordants du même effet qu'un hydroxyle; d'une façon générale, il est plutôt inférieur au groupe d'hydroxyle à cause de la plus grande solubilité qu'il donne dans la plupart des cas aux sels.

Ainsi les anthrarufine et chrysazinedisulfonées que j'ai examinés sous ce rapport et qui forment la base des dites diamino combinaisons, teignent bien faiblement même avec un fort mordançage à l'alumine, et au contraire assez fortement d'autres mordants : oxydes de thorium, zirconium ou de béryl.

Mais dans d'autres cas, où les sels des oxydes mordants sont plus difficilement solubles, l'effet du groupe sulfonique peut déjà être meilleur. Du reste depuis longtemps déjà, M. V. Kostanecki a fait remarquer que d'autres groupes acides tels que le groupe oxime peuvent agir dans la teinture à mordants d'une façon analogue aux hydroxyles. Ainsi les objections de M. Buntrock contre la règle de la teinture à mordants se trouvent toutes réfutées. Il est difficile de savoir si d'autres objections mieux fondées se trouvent dans la littérature des brevets qui est devenue très volumineuse dans ces derniers temps, parce que la façon dont les matières colorantes se comportent par rapport aux mordants oxygénés n'est pas toujours indiquée d'une façon bien distincte. Mais je n'ai aucune connaissance d'objections très nombreuses. Aussi, si de telles contradictions semblent subsister, on fera bien d'examiner minutieusement le cas, attendu qu'on n'indique pas pour toutes les matières colorantes la constitution et si l'on l'indique, elle n'est pas toujours absolument certaine.

Je considère la règle de la teinture à mordants non comme quelque chose de défini, mais comme une partie susceptible de développement de la science dans la branche difficile de la teinture. Des cas contradictoires examinés consciencieusement peuvent élucider et élargir la théorie. Mais la simple prétention, échafaudée sur une connaissance insuffisante de notre règle, qu'elle ne s'applique plus aux matières modernes ne suffit pas pour l'écarter.

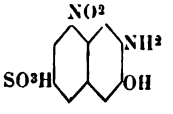
Digitized by Google

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE DES COULEURS ORGANIQUES ARTIFICIELLES

Par le Dr A. BUNTROCK.

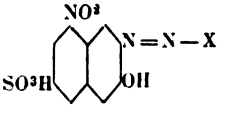
(2e article.)

Tandis que la nitration des acides naphtylaminesulfoniques n'offre pas de difficultés particulières, il est moins aisé de transformer des acides aminonaphtolsulfoniques avec un bon rendement en dérivés nitrés. Il se produit généralement une décomposition avancée des aminonaphtol lorsqu'on les traite par l'acide nitrique. Cependant comme L. Cassella et Ce. (D. R. P. 110369 et 111933) l'ont trouvé, l'acide **2.3**-aminonaphtol-**6**-sulfonique se transforme facilement et bien en une nouvelle combinaison mononitrée ayant probablement la constitution :

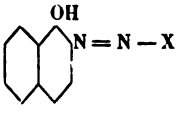


Cet acide nitroamianaphtolsulfonique fournit alors une combinaison diazo facilement soluble dans l'eau et se laisse combiner comme telle avec des phénols, amines, amino-phénols et leurs acides sulfoniques pour former des colorants unissant bien qui, par traitement ultérieur avec des bichromates, peuvent être fixés sur le fibre et solides au foulon et à la lumière. Avec les acides periaminonaphtolsulfoniques il se forme des colorants violets virant au vert par chromatage; par contre, avec les *m.*-diamines de la série benzènique on a des colorants brun foncé.

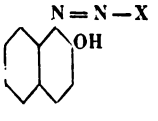
Il y a donc dans ces combinaisons azoïques d'autres membres d'une classe spéciale de colorants naphtol-*o.*- azoïques :



qui se distinguent des deux classes connues de dérivés naphtol-*o.*-azoïques :



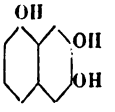
et



principalement par la position du groupe O H et — N = N.

Les colorants provenant aussi de l'acide **2. 3**-aminonaphtol-**6**-sulfonique diazoté, les marques de noir anthracène au chrome de la maison L. Cassella et Ce appartiennent à la première classe de colorants naphtol-*o*-azoïques.

Un trioxynaphtalène servant à la préparation de colorants azoïques teignant sur mordant, le **2.3.8**-trioxynaphtalène :



est obtenue par L. Cassella et Co. (D. R. P. 112098) par fusion de l'acide 2-naphtol-**3.6.8**-trisulfonique avec des alcalis et chauffage de l'acide **2. 3. 8**-trioxynaphtalène-**6**-sulfonique produit avec de l'eau ou des acides minéraux étendus, le groupe sulfo est éliminé.

Ce trioxynaphtalène peut-être combiné avec des diazoïques (D.R.P. 110618) de telle sorte que le groupe azoïque entre exclusivement dans la moitié du noyau naphtalène qui ne contient pas les deux groupes hydroxyle; il en résulte que les deux groupes B-hydroxyle qui se trouvent en position ortho, ne participent pas à la combinaison chromophore et sont ainsi à même de former, avec des sels métalliques, des laques. Si par exemple on fait agir le diazobenzène, de préférence en solution faiblement acétique, sur le trioxynaphtalène, on obtient un colorant brun difficilement soluble, tirant sur mordants, dont les propriétés de solidité rappellent celles des colorants d'alizarine.

Colorants disazoïques primaires.

D'après Kalle et Ce (D. R. P. 110711 et B. F. 291316), les colorants disazoïques primaires obtenus jusqu'ici des acides aminonaphtoldisulfoniques ne contiennent que dans le noyau aminonaphtol des groupes auxochromes; les diazoïques employés jusqu'alors pour l'obtention de ces colorants disazoïques dérivent en partie d'amines non substituées, en partie de dérivés aminés dans lesquels les groupes de substitution sont indifférents ou exclusivement formant sels. Cette maison a alors trouvé qu'elle peut employer également pour la préparation de colorants disazoïques primaires, dérivés d'acide **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfonique, des combinaisons diazo qui dérivent d'amines à base auxochromique, tels que nitroaminophénol, acides nitroaminophénolsulfoniqnes et acide picramique. De semblables colorants disazoïques qui contiennent par conséquent des groupes auxochromes non seulement dans le noyau aminonaphtol mais aussi dans les composants diazoïques, sont particulièrement aptes à fournir des laques au chromatage. Kalle et Ce décrivent

Digitized by Google

dans leurs brevets le colorant suivant : α-naphtylamine-acide **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfonique, acide picramique et font observer qu'au lieu d'acide picramique on peut employer aussi du nitroaminophénol et des acides nitroaminophénolsulfoniques. L'Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation a déjà décrit autrefois (B. F. 272199) le colorant suivant : α-naphtylamine acide **1.8**-aminonaphtol-**4**-sulfonique, acide picramique et faisait remarquer qu'à la place d'acide picramique on pouvait employer entre autres le nitroaminophénol.

Les colorants de Kalle et C° se distinguent par conséquent des colorants disazoïques mentionnés de l'Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation par surplus d'un groupe sulfo.

Comme dans ce qui précède, ce ne sont bien en général que les acides **1.-8**-aminonaphtolsulfoniques qui ont une valeur technique quelconque pour la préparation de colorants disazoïques primaires. L. Cassella et C° (B. F. 289693) font remarquer toutefois que l'acide **2.3**-aminonaphtol-**6**-sulfonique peut être aussi combiné avec 2 mol. des mêmes combinaisons diazo ou deux différentes pour former des colorants disazoïques primaires noirs solides aux alcalis et à la lumière. Il n'est question ici, comme composants diazo, que d'α-naphtylamine et acides α-naphtylaminemonosulfoniques ; les colorants disazoïques résultant d'autres diazoïques et de l'acide **2.3**-aminonaphtol-**6**-sulfonique sont sans importance. On voit que les combinaisons diazo les plus variées sont utilisables pour la préparation de colorants disazoïques primaires dérivés d'acides périaminonaphtolsulfoniques.

Colorants disazoïques secondaires.

L'Actien Gesellschaft obtient une série de colorants noirs précieux avec l'α-naphtylamine en position médiane (D. P. 101274) et des *p.*-aminodiphénylamine-sulfoniques ou ses homologues comme premiers composants et les naphtols et les naphtolsulfoniques comme composants extrêmes. Ex. :

p.-aminodiphénylaminesulfo-α-naphtylamine-**1-4**-naphtolsulfonique. Les acides employés sont : le *p.*-aminodiphénylaminesulfonique, le *p.*-aminophényl-*o.*-et-*p.*-tolylaminesulfonique, le *p.*-aminophényl-*m.*-xylylaminesulfonique, le *p.*-aminodiphénylaminedisulfonique, en position initiale, puis le **1.4**-naphtolsulfonique et le **2**-naphtol-**3.6**-disulfonique R en position finale. Si on venait à employer, en position initiale, un disulfonique, on pourrait aussi employer le β-naphtol comme composant extrême.

Dans la A. P. 628025 (Voy. D. P. 106725) on indique encore comme produit de départ le *p.*-aminophényl-β-naphtylaminesulfonique obtenu par réduction du produit de condensation dérivé du nitrochloro-benzène-*o.*-sulfonique et on décrit exclusivement le colorant : *p.*-aminophényl-β-naphtylaminesulfo-α-naphtylamine-**2.6**-naphtolsulfoné. Ce colorant teint la laine, en bain acide, en nuance très solide au foulon et à la lumière.

L'addition du 2 février 1899 au B. F. 271609 traite le substitut du *p.*-aminodiphénylaminesulfonique par les produits de réduction des dérivés nitrodiphénylamine qui résultent de l'action du *p.*-nitrochlorobenzène-*o.*-sulfonique sur l'*o.*-*p.*-ou *m.*-chloraniline, acétyl-*p.*-phénylamine ou *m.*-amino-*p.*-crésoléther.

De même les *p.*-aminodiphénylaminecarboniques qui résultent du chloronitrobenzoïque (COOH : Cl : NO^2 = **1 : 2 : 5**) et d'amines, aminocarboniques et aminosulfoniques, par condensation et réduction subséquente, peuvent servir à remplacer les aminodiphénylaminesulfoniques en première position dans les colorants ci-dessus (add. du 27 mars 1899, au B. F. 271609).

Tandis que dans les brevets précédents de l'Actien Gesellschaft, il n'y a eu qu'une variation dans les composants premiers et extrêmes, Kalle et C° (B. F. 290886) viennent de remplacer aussi les composants intermédiaires d'α-naphtylamine, par les **1.6**- et **1.7**-naphtylaminesulfonique employés volontiers pour les positions intermédiaires dans les colorants disazoïques secondaires ; ils obtiennent ainsi également des colorants noirs avec l'aminodiphénylaminesulfonique et carbonique que nous venons d'indiquer, le **1.6**-ou-**1.7**-naphtylaminesulfonique, en position médiane, et le β-naphtol ou α-naphtylamine en position finale. Comme avec cette catégorie de colorants, il y a déjà un groupe sulfo en position médiane, on peut, comme il a été dit, employer aussi en position initiale, des phénols et des amines non sulfonés.

Les nitroaminophénolsulfoniques déjà décrits : OH : NH^2 : NO^2 : SO^3H = **1 : 2 : 6 : 4**, **1 : 4 : 6 : 2** et **1 : 2 : 4 : 6** sont également recommandés par la Badische Anilin (B. F. 280031) pour la préparation de colorants disazoïques secondaires. Les colorants noir bleuâtre jusqu'à noir verdâtre obtenus avec eux, et l'α-naphtylamine, **1.6**-ou **1.7**-naphtylaminesulfoné en position médiane et les naphtols aminés en position finale, se distinguent par une solidité à la lumière et aussi par une solidité particulière au foulon après fixage avec des sels de chrome. Les composants suivants sont employés en position finale : α-et-β-naphtol, α-et β-naphtylamine, leurs dérivés alcoyle et alphyle, les **1.4**-et-**1.5**-naphtylaminesulfonique, le **1.3.6**-naphtoldisulfonique, le **2.6**-et **2.7**-naphtolsulfonique, le **2.3.6**-naphtoldisulfo, dioxynaphtalène, aminonaphtol et leurs sulfoniques.

En outre, comme les nitroaminophénolsulfoniques, les nitroaminophénols même peuvent se combiner aussi comme diazoïques avec les composants indiqués dans le brevet précédent en colorants disazoïques noirs secondaires qui,

Digitized by Google

pour la plupart, peuvent être développés sur la fibre avec des chromates en nuances solides au foulon. Comme produits de départ, ce sont l'*o.*-amino-*p.*-nitrophénol et *p.*-amino-*o.*-nitrophénol qui ont donné les meilleurs résultats (B. F. 282958).

D'après un autre brevet de la Badische (B. F. 283400) les nitroaminophénols et nitroaminophénolsulfonique peuvent aussi être remplacés par les chloroaminophénols et leurs sulfo. Et en fait, seuls les dérivés halogènes des *o.*-aminophénols et *o.*-aminophénolsulfonés ont été reconnus intéressants pour la préparation de colorants disazoïques secondaires. Les dérivés *p.*-aminophénol ne conviennent pas pour ces usages parce qu'ils n'ont qu'une médiocre propriété de copulation et surtout parce qu'ils donnent de moins bons résultats au chromatage que les dérivés *ortho*. Parmi les dérivés d'*o.*-aminophénol on peut employer : *p.*-chloro-*o.*-aminophénol, *o.*-*p.*-dichloro-*o.*-aminophénol et *o.*-chloro-*o.*-aminophénol-*p.*-sulfacide. Les teintes directes qui sont noir violet bleuâtre virent, après le traitement avec des chromates, plus au bleu ou au vert et deviennent solides au foulon.

Parmi les colorants aminoazoïques obtenus des chloraminophénols diazotés, ceux qui conviennent le mieux pour être continués à diazoter sont ceux qui contiennent : **1.6**-ou-**1.7**-naphtylaminesulfonée; les colorants aminoazoïques produits par l'α-naphtylamine sont trop difficilement solubles dans l'eau. En outre la Badische indique (B. F. 287202) qu'aussi les colorants disazoïques secondaires, depuis longtemps déjà connus, dérivés de l'acide *o.*-aminophénol-*p.*-sulfonique, qui n'ont pas trouvé d'emploi à cause de leur ton noir violacé et même rougeâtre peu agréable, peuvent être transformés, également sur la fibre de laine, par traitement subséquent avec des chromates, en produits solides aux alcalis, aux acides et au foulon.

Les Farbwerke v. Meister Lucius et Bruning, obtiennent des colorants disazoïques secondaires basiques (D. P. 105202), au moyen d'*o.*- et *p.*-chlorure d'aminobenzylpyridine, en diazotant celui-ci, copulant avec *p.*-xylidine, aminocrésoléther, *m.*-toluidine ou α.-naphtylamine, en continuant à diazoter les combinaisons aminoazoïques obtenues et en combinant avec *m.*-phénylènediamine, *m.*-toluylènediamine, résorcine, β.-naphtol, pyrazolone, aminonaphtol, diméthylaminophénol ou chrysoïdine. Les colorants obtenus peuvent être employés non seulement comme couleurs au tannin, mais aussi pour la teinture de tissus mélangés où les fibres animales et végétales sont généralement couvertes uniformément si l'on tient compte de certaines conditions.

La même maison emploie en outre (D. P. 105319), comme matière première pour la préparation de colorants disazoïques secondaires basiques, l'aminophényltriméthylammonium; comme composants, en position intermédiaire, ce sont les mêmes que ceux du brevet précédent 105202, mais comme composants extrêmes, elle se sert d'acétanilide, d'acétatoluidide et d'acétaxylidide.

On peut aussi encore employer en position intermédiaire, d'après le D. P. 109491 des Farbwerke, l'aminohydroquinonediméthyléther pour des colorants dérivés d'aminophényltriméthylammonium. Les colorants disazoïques obtenus de ces colorants monoazoïques par copulation avec des amines et phénols convenables sont plus bleuâtres que les colorants correspondants avec de l'éther d'aminocrésol en position intermédiaire.

La Badische (D. P. 104498), produit des colorants disazoïques noirs secondaires par l'acide disulfonique d'aminorésorcine; cette combinaison est diazotée, copulée avec α.-naphtylamine, le colorant qui en résulte diazoté de nouveau et combiné avec des naphtols et des acides naphtolsulfoniques.

L. Cassella et Cie (D. P. 110904), emploient le **2. 3. 8**-trioxynaphtalène déjà décrit également pour la préparation de colorants disazoïques secondaires; l'intensité des colorants se trouve augmentée par l'accumulation des groupes azoïques et on peut obtenir jusqu'à des noirs.

Colorants polyazoïques pour laine.

D'après Kalle et Cie (B. F. 282619), on n'a pas réussi jusqu'ici à combiner l'acide **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfonique avec les diazoïques de l'aminosalicylique, en solution acide, pour en former des combinaisons *o.*-aminoazoïques. Il en résulte que les diazosalicyliques en deuxième position ne se laissent pas non plus combiner avec des colorants monoazoïques quelconques résultant d'amines diazotées et de **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfonique en solution acide. S'il y a lieu d'ajouter le reste : salicylique, dans des colorants disazoïques primaires dérivés de **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfonique, il faut avoir recours, lors de la copulation d'acide aminosalicylique avec l'acide **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfonique, à l'intervention d'un acide naphtylaminesulfonique plus diazotable, tel que le **1. 6**-ou **1. 7**-naphtylaminesulfonique ou encore l'α.-naphtylamine, par conséquent à faire agir le colorant aminoazoïque (par ex.) l'aminosalicylique-α-naphtylamine sur le **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfonique. Kalle et Cie ont donc ainsi réuni la formation du colorant disazoïque primaire avec celle d'un colorant disazoïque secondaire normal. Ils décrivent les colorants polyazoïques suivants :

Aminosalicylique-**1. 7**-naphtylaminesulfo (alcalin) **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfo (acide)-α.-naphtylamine.

Aminosalicylique-α.-naphtylamine (alcalin) **1. 8**. aminonaphtol-**4. 6**-disulfo (acide) aniline. A la place du **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfo, on peut aussi employer l'aminonaphtolsulfo S.

Digitized by Google

Les colorants obtenus teignent la laine en vert plus ou moins noirâtre ; ils peuvent se fixer sur la fibre avec des chromates.

D'ailleurs, on copule sans aucune difficulté 95 % d'aminosalicylique diazoté avec le **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfo, aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline.

On diazote l'aminosalicylique de la manière connue en solution chlorhydrique aussi concentrée que possible; puis on ajoute goutte à goutte en agitant bien, à la solution refroidie par de la glace, de la soude caustique jusqu'à neutralisation presque complète de l'acide chlorhydrique en excès. L'acide **1. 8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfonique est dissous également dans la plus petite quantité d'eau possible et cette solution, au cas où le chlorhydrate de l'acide disulfonique a été employé, est également mélangée à de la soude caustique jusqu'à ce qu'on ne constate plus aussi qu'une réaction acide tout à fait faible. On verse dans cette solution, refroidie à la glace, la mixture cristalline d'acide aminosalicylique diazoté et on laisse reposer en remuant fréquemment et en ajoutant graduellement de la soude, de façon que la copulation n'ait toujours qu'une réaction faiblement acide. La copulation n'est terminée qu'après plusieurs jours; en tout cas, elle ne doit pas être interrompue tant qu'il y a encore combinaison diazoïque.

La condition requise, toujours pour toutes les copulations qui s'opèrent lentement à froid est la stabilité parfaite de la combinaison diazo, et c'est justement tout particulièrement le cas pour l'acide aminosalicylique diazoté. Cette combinaison diazo peut rester des mois sans subir d'altération perceptible, tandis que, par ex., l'aniline diazotée et la naphtylamine sont déjà complètement décomposées au bout de peu de jours.

Une méthode n'offrant pas de difficultés pour reconnaître à quel point est arrivée la copulation après un temps déterminé, soit pour savoir, la copulation une fois terminée — c'est-à-dire lorsqu'on ne peut plus constater de combinaison diazo — ce qu'il y a eu notamment de **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfonique copulé, est la suivante :

Parmi toutes les combinaisons diazo ce serait la *p.*-nitralinine diazotée qui se copulerait le plus facilement et le mieux avec le **1.8**-aminonaphtol.**4-6**-disulfonique. Une solution de *p.*-nitraniline diazotée au titre connu permet donc de réaliser quantivement la copulation du **1.8**- de aminonaphtol-**4.6**-disulfo. On emploie une mol. **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfo, en solution acide, avec exactement 1 mol. de *p*-nitraniline. Le moindre excès de cette dernière se laisse percevoir de la manière habituelle et ne disparaît plus en solution chlorhydrique. Ce n'est que si l'on rend la copulation alcaline avec de la soude qu'on peut copuler aussi une deuxième molécule de de *p.*-nitraniline avec le **1.8**-aminonaphtol-**4.6** disulfo.; la copulation de cette deuxième molécule de *p.*-nitraniline se fait aussi très aisément.

Contrairement au **1.**-amino-**8**-naphtol-**3.6**-disulfo. qui peut se copuler aussi avec 3 mol. de *p.*-nitraniline en **2, 5, 7**, lé **1.**-aminonaphtol-**4.6**-disulfo. ne se copule qu'avec 2 mol. de *p.*-nitraniline, en **2, 7**, phénomène qui s'explique facilement par la position des deux groupes sulfo dans cet aminonaphtol disulfonique.

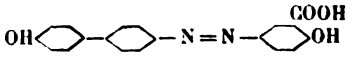
Pour apprécier le pouvoir de copulation des **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfo en solution acide ou alcaline, on déterminera donc, une fois la copulation achevée, en solution acide le **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfo encore libre en excès en NH^2, ou bien on déterminera en solution alcaline sodique le **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfo en excès qui se trouve encore libre en OH.

L'α-naphtylamine diazotée ne se copule en solution chlorhydrique avec le **1.8**-aminonaphtol-**4. 6**-disulfo, que dans la proportion d'environ 75 %. Mais il n'y a pas que l'α-naphtylamine qui se copule moins bien que l'aminosalicylique, il y a aussi le colorant monoazoïque : l'aminosalicylique-α-naphtylamine se combine bien plus imparfaitement avec le **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfo que l'aminosalicylique seul.

Il est bon de faire la distinction entre le pouvoir de copulation et la valeur des colorants qui sont obtenus avec ou sans interposition de naphtylamine. Pour les noirs naphtylamine, napthol, brillant et diamant il y a eu également interposition de naphtylamine. On sait parfaitement pourquoi on l'a fait et cela n'a qu'une raison lointaine avec le pouvoir de copulation de l'acide aminosalicylique. Les colorants du B. F. 282619 sont des colorants disazoïques aussi bien primaires que secondaires et on se tromperait si, en voulant apprécier la valeur de ces combinaisons, on faisait ressortir spécialement leur corrélation avec les colorants disazoïques primaires.

Colorants tétrazoïques.

On sait que pour la préparation des colorants tétrazoïques, il y a toujours, pour 1 mol. de *p.*-diamine tétrazotée, l'action de 2 mol. d'un composant : amine ou phénol. Si l'on n'emploie qu'une molécule du composant il en résulte uniquement le produit intermédiaire qui contient encore un groupe diazo capable de copulation et qui, suivant le choix du composant, est plus ou moins difficilement soluble dans l'eau. Ce groupe diazo du produit intermédiaire peut alors, chauffé avec des acides — le procédé a d'abord été décrit dans le D. P. 60373 des Farbenfabriken pour le produit intermédiaire dérivé de 1 mol. benzidine et 1 mol. salicylique — être transformé dans le groupe hydroxyle, d'où il résulte alors — restons au colorant du D. P. 60373 une combinaison ayant la formule suivante :



Digitized by Google

Ce procédé a déjà été fréquemment l'objet de recherches ayant pour but de l'étendre aussi aux produits intermédiaires résultant d'une mol. d'une *p*.-diamine tétrazotée et d'une mol. d'un aminonaphtolsulfonique, afin d'économiser les aminonaphtolsulfoniques précieux de la deuxième molécule.

Si on copule 1 mol. benzidine avec 1 mol. de **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfo et qu'on fasse bouillir le produit intermédiaire obtenu, on arrive bien à un colorant qui teint le coton presque avec les mêmes nuances que celui dérivé d'une mol. de benzidine et de 2 mol. de **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfo, mais il a l'inconvénient d'être d'un plus faible rendement et de donner une nuance moins nette. L'économie qu'on peut ainsi réaliser en acide aminonaphtolsulfonique se trouve donc annulée surtout par le rendement moindre des produits utilisables pour la teinture du coton. En faisant bouillir le produit intermédiaire il s'opère vraisemblablement aussi, en dehors de la formation de l'aminooxydiphénylazo-**1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfo, une transformation du produit intermédiaire vis-à-vis du colorant tétrazoïque normal :

Benzidine < acide **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfo.
Benzidine < acide **1.8**-aminonaphtol-**3.6** disulfo.

par la mise en liberté simultanée de tétrazodiphényle.

Et de fait ce colorant tétrazoïque ne résulte pas seulement en chauffant en solution alcaline, mais aussi en solution acide, plus facilement, il est vrai, en solution alcaline, tout comme la formation de la combinaison :

Benzidine < acide salicylique
Benzidine < acide salicylique.

dérivée du produit intermédiaire :

Benzidine < acide salicylique.

s'effectue aussi plus facilement en solution alcaline, malgré la solubilité moindre de ce produit intermédiaire comparativement au produit intermédiaire dérivé de l'acide **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfonique — qu'en solution acide.

Récemment M. Steiner (B. F. 285456) a appliqué le même procédé pour le produit intermédiaire résultant de 1 mol. de benzidine tétrazotée, tolidine, éthoxybenzidine ou dianisidine et 1 mol. d'un acide aminonaphtolmono-sulfonique ou disulfo.

Les Farbwerke v. Meister, Lucius et Bruning (D. P. 102898) apportent la variante suivante au procédé : Ils font agir sur le produit intermédiaire résultant de 1 mol. tétrazodiphényl et 1 mol. de **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfo en solution acide ou alcaline, de la potasse caustique et arrivent ainsi à un colorant azoïque substantif dont la construction moléculaire ne se définit pas exactement.

Il n'est pas inadmissible que par l'action de potasse caustique sur le produit intermédiaire contenant un groupe diazo libre, celui-ci soit transformé dans le groupe isodiazo. Peut-être ces fabricants se proposent-ils d'obtenir des produits intermédiaires *stables*, en réalité on peut transformer les produits obtenus de cette manière en substance ou colorants sur la fibre, après traitement avec des acides au moyen des naphtolsulfoniques, etc., colorants dont la nuance diffère notablement des produits primitifs.

On sait que la nitro-*m*.-phénylènediamine et la nitro-*m*.-toluylènediamine se sont révélées comme de précieux composants jaunes pour la préparation de colorants substantifs. Il est vrai que ces nitro-*m*.-diamines, par suite de leur solubilité difficile dans l'eau, offrent quelques difficultés par la copulation ; cependant on a réussi tout de même généralement à sortir de ces difficultés d'une façon satisfaisante.

La Badische (D. P. 105349) produit avec 1 mol. de benzidine ou tolidine, 1 mol. de *m*.-phénylènediaminedisulfonique et 1 mol. nitro-*m*.-phénylènediamine ou nitro-*m*.-toluylènediamine, un colorant substantif teignant le coton en orangé, qui se distingue par la beauté et la netteté de sa nuance et dont la solidité au lavage et celle à la lumière sont également satisfaisantes. Le colorant de tolidine donne des tons un peu plus rougeâtres que celui de benzidine.

Dans des brevets ultérieurs la Badische (D. P. 107731 et 111453) remplace le produit intermédiaire indiqué dans le procédé précédent dérivé de la benzidine, etc. et de *m*.-phénylènediaminedisulfo par le produit intermédiaire dérivé de 1 mol. benzidine et 1 mol de **2**-naphtylamine-**3.6**-disulfo ou **2**-naphtol-**6.8**-disulfo, en le copulant également avec nitro-*m*.-phénylènediamine ou nitro-*m*.-toluylènediamine. Les colorants dérivés de naphtylaminedisulfo, donnent sur coton des orangés plus rougeâtres que les colorants dérivés de *m*.-phénylénediaminedisulfo, tandis que ceux de naphtoldisulfo G teignent le coton en rouge-Bordeaux.

L. Durand, Huguenin et C° (B. F. 284775) produisent des colorants de la formule :

p.-phénylènediamine < acide salicylique.
p.-phénylènediamine < acide naphtolsulfonique.

en diazotant *p*-aminoanilineazosalicylique (obtenu par réduction du colorant monoazoïque dérivé de *p*.-nitraniline et d'acide salicylique, ou par saponification du colorant azoïque dérivé d'acétyl-*p*.-phénylèdiamine et salicylique) et en copulant avec un acide α- ou β-naphtolsulfo, dioxynaphtalènesulfo ou aminonaphtolsulfo. On peut aussi employer, au lieu de salicylique, l'α- ou β-oxynaphtoïque et le crésotinique. Ces colorants conviennent surtout pour la tein-

Digitized by Google

ture de laine chromée, moins bien pour la teinture du coton.

Les acides diaminodiphénylaminesulfo et carboniques ont été aussi de nouveau employés comme matières premières pour la préparation de colorants substantifs.

C'est ainsi que les Farbwerke Meister Lucius et Bruning (B. F. 283216) obtiennent, avec le **1.4.5**-nitrochlorobenzènesulfo et la *p.*-phénylènediaminesulfonique, un acide nitroaminodiphénylaminedisulfo qui, à la réduction, se transforme en une diamine diphénylaminedisulfo. Ce diaminosulfo peut se tétrazoter et fournit, avec 2 mol. de *m.*-phénylènediamine, un colorant qui teint le coton en tons rougeâtres qui vont au brun foncé lorsqu'on copule avec de la *p.*-nitraniline diazotée. L'acide se laisse également combiner avec 2 mol. aminonaphtolsulfonique G ou un colorant tétrazoïque qui, diazoté ensuite et copulé avec 2 mol. de *m.*-phénylènediamine, teint le coton en noir foncé.

Le *p.*-diaminodiphénylaminesulfocarbonique obtenu de la même manière avec le nitrochlorobenzoïque et le *p.*-phénylènediaminesulfonique doit, d'après le (B. F. 287460) des Farbwerke, également servir à la préparation de colorants substantifs.

En outre Kalle et C° (B. F. 283180) emploient aussi l'acide diaminodiphénylaminecarbonique du (B. F. 283181) pour l'obtention de colorants tétrazoïques et polyazoïques substantifs.

Colorants tétrazoazoïques primaires.

Comme procédés ayant pour objet la préparation de colorants analogues au vert diamine il y a lieu de citer les suivants :

En premier lieu J. R. Geigy et C°. (A. P. 628233) préparent par l'*o.*-chloro-*p.*-nitraniline diazotée et l'acide **1.8**.-aminonaphtol-**3.6**.-disulfonique, un colorant monoazoïque, copulent celui-ci avec 1 mol. d'un tétrazoïque, tel que tétrazodiphényle, et font agir sur le produit intermédiaire ainsi obtenu 1 mol. d'un phénol, tel que salicylique, phénol, crésol, (crésotinique). Les colorants teignent le coton en vert solide à la lumière aux acides et au savon.

Sandoz (B. F. 287971) obtient des colorants analogues, au moyen de dichloraniline, dichlorotoluidine ou trichloraniline :

Benzidine < **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfodichloraniline.
salicylique.

Les verts se distinguent par une solidité spéciale aux alcalis et il semble que cette solidité aux alcalis est due à la présence d'au moins deux atomes de chlore dans le reste d'aniline ; les colorants provenant de monochloraniline sont moins solides aux alcalis, bien qu'autrement les produits obtenus d'*o.*-monochloraniline aient une réelle valeur.

Comme dichloranilines on emploie : **1.3.4.**-, **1.4.5.** et **1.2.4.** dichloraniline.

Le salicylique de la formule précédente peut d'ailleurs, d'après Sandoz et C°., être remplacé par des *m.*-diamines, acides naphtolsulfo, naphtylaminesulfo, dioxynaphtalènes et aminonaphtolsulfo, et on obtient ainsi des colorants allant du bleu et gris jusqu'au noir.

Colorants polyazoïques.

K. Oehler (D. P. 109424) prépare des colorants de cette classe en réduisant ou saponifiant le colorant disazoïque obtenu de 2 mol. *p*-nitraniline diazotée ou aminoacétanilide et 1 mol. de toluylènediaminesulfo, en tétrazotant le colorant tétraaminodisazoïque obtenu et en combinant avec 2 mol. de **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfo ou **2.8**aminonaphtol 6. sulfo, *m.*-phénylènediamine ou *m.*-toluylènediamine.

Le colorant tétraaminodisazoïque tétrazoté peut aussi être d'abord combiné avec 1 mol. d'aminonaphtoldisulfonique H ou aminonaphtolsulfonique G en un produit intermédiaire, et celui-ci, ensuite, avec 1 mol. des mêmes acides aminonaphtolsulfoniques, *m.*-diamines, etc.

Mentionnons encore, pour terminer, deux brevets de W. Epstein (D. P. 103660 et 103685) d'après lesquels on obtient des colorants bruns par les combinaisons diazo de la *m*-phénylènediamine et *m*-toluylènediamine.

On verse une solution étendue de 2 mol. *m.*-phénylènediamine et 3 mol. nitrite dans de l'ac. chlorhydrique étendu et on copule la solution diazo qui en résulte avec 2 mol. de aminonaphtolsulfo G. Ou bien on diazote 3 mol. de toluylènediamine avec 4 mol. de nitrite et, la diazotation terminée, on copule avec également 2 mol. d'aminonaphtolsulfo G.

Colorants azoïques de safranine.

On s'est toujours jusqu'ici borné, pour la préparation de colorants azoïques de safranine, genre indoïne, de ne faire agir sur 1 mol. de β-naphtol qu'une mol. également d'une safranine diazotée. On partait de cette hypothèse que le β-naphtol ne pouvait se copuler qu'avec 1 mol. de diazo-safranine. Or les Farbwerke M. L. B. (D. P. 105433 et 108407) produisent des colorants disazoïques de safranine basique bleus, solubles dans l'eau, en faisant agir sur 1 mol. de β-naphtol 2 mol. d'une safranine diazotée en solution neutre, acide ou ammoniacale. Le procédé a été exécuté en employant de la phénosafranine et les safranines dialcoyle asymétriques suivantes : diméthyl (éthyl) phénosafranine, diméthyl (éthyl) tolusafranine, diméthyl (éthyl) phénotolusafranine, diméthyl (éthyl) phéno *p.*-tolusafranine et diméthyl (éthyl) *o.*-tolu *p.*- tolusafranine.

Si véritablement il y a dans les colorants obtenus d'après ces brevets, des colorants disazoïques de safranine, et non pas de simples mé-

Digitized by Google

langes des colorants monoazoïques normaux avec des safranines diazoïques évaporées, ce procédé serait théoriquement très intéressant.

COLORANTS DE TRIPHÉNYLMÉTHANE ET DE DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE.

Lors de la condensation du tétraalcoyle diaminobenzhydrol avec des amines, le groupe CH de l'hydrol s'interpose toujours en position para au groupe amine de l'amine aromatique, à la condition que cette dernière n'ait pas occupé sa position para. Il n'y a que les amines substituées en para qui fournissent des produits de condensation contenant le groupe CH dans d'autres positions.

L'Actien Gesellschaft (B. F. 288308) a trouvé que certaines amines libres en position para, tels que l'*o*.-toluidine et ses dérivés alcoyles, peuvent aussi se condenser avec des tétraalcoylediaminobenzhydrols en une position autre que celle habituelle lorsqu'on vient à employer, comme moyen de cendensation, le sulfurique monohydraté. Les leuco-bases obtenues de cette manière se distinguent notablement de celles obtenues de la façon habituelle; c'est ainsi que l'oxydation du produit de condensation obtenu de la benzyl-*o*.-toluidine et tétraméthyldiaminobenzhydrol, en présence de sulfurique monohydraté, donne lieu à un colorant vert-bleuâtre, tandis que le colorant obtenu des mêmes composants de la façon habituelle, c'est-à-dire en présence d'acides étendus, donne un rouge bleuâtre.

En outre l'*o*.-toluidine peut également être remplacé par d'autres dérivés aminés de la série benzènique dans lesquels, comme dans l'*o*.-toluidine et ses dérivés alkoyles, la position ortho est substituée au groupe amino, et dans l'espace par le chlore, le brome, les groupes nitro, les groupes oxyéthylés et oxyméthylés (add. du 27 juillet 1899 au B. F. 288308). De même ces produits de substitution qui se trouvent ainsi également libres en position para au groupe amino, fournissent, à la condensation avec des tétraalcoylediaminobenzhydrols, en présence d'acide sulfurique monohydraté, des leuco-bases qui diffèrent des produits de condensation obtenus avec addition d'acides étendus.

Les bases leuco résultant de tétraalcoylediaminobenzhydrol et *o*.-toluidine peuvent, d'après l'Actieng. (B. F. 293605) se transformer par diazotage et ébullition dans les dérivés oxy correspondants. Ceux-ci peuvent être facilement sulfités et l'on arrive, par oxydation des sulfoleuco obtenus, à des colorants bleus verdâtres.

La Clayton Aniline C° (D. P. 108317) obtient aussi des colorants vert bleuâtre en condensant l'*o*.-nitrobenzaldéhyde, *o*.-nitro-*m*.-chlorobenzaldéhyde et *o*.-nitrodichlorobenzaldéhyde avec la méthylaniline ou éthybenzylaniline ou leurs acides sulfoniques et en oxydant les combinaisons leuco obtenues. Ces colorants reviendraient toutefois à des prix un peu élevés.

Colorants de diphénylnaphtylméthane.

En sulfonant les colorants basiques, obtenus par condensation des tétraalcoylediaminobenzophénones avec *p*.-alcoyleoxyphényl-α-naphtylamine, avec de l'ac. sulfurique fumant, à température ordinaire, il en résulte, d'après ce qu'ont trouvé les Farbenfabriken (B. F. 288561) des colorants bleus teignant sur acide. Ils se distinguent par une très grande vivacité et pureté de nuance et de bonnes propriétés d'unisson, avec une résistance suffisante à la lumière et aux alcalis.

L'addition du 29 juillet 1899 au B. F. 288561, étend le procédé précédent, pour l'obtention de colorants acides par sulfonation à des colorants basiques avec la formule générale suivante: $(R^2NH^4C^6)^2\,C.OH.C^{10}H^6NHR_1$, où R_1 désigne un reste de phényl, de tolyl, de méthyl ou d'éthyl. Le colorant obtenu du produit de condensation de tétraméthyldiaminobenzophénone et phényl-α-naphtylamine par sulfonation avec de l'ac. sulfurique fumant, teint la laine en bain acide et donne également des tons bleu clair.

Il y a donc dans les colorants de ce brevet des acides sulfo des colorants dits bleu Victoria ; ils conviennent aussi bien pour la teinture de la laine que de la mi-laine.

Les Farbwerke v. M. L. et B. (B. F. 282128) obtiennent des polysulfo des tétraalcoylediaminodiphénylnaphtylméthane par une sulfonation énergique avec du sulfurique fumant. Les colorants obtenus par oxydation de ces acides polysulfo teignent la laine en vert sur bain acide ; ils unissent également très bien. On dissout par ex. 1 mol. naphtalène et 1 mol. tétraméthyldiaminobenzhydrol dans 5 fois la quantité de sulfurique fumant titrant 20 % d'anhydride et on chauffe pendant quelque temps à 50-60°.

Les naphtalènedisulfoniques se laissent également condenser avec des tétraalcoylediaminobenzhydrols et donnent (B. F. 282271, Farbwerke v. M. L. B.) des leucodisulfoniques qui se transforment, par oxydation, en colorants verts unissant facilement, très solides à la lumière et au lavage. Tandis que la condensation des naphtylaminemonosulfo avec les tétraalcoylediaminobenzhydrols s'effectue en présence de sulfonique concentré à 66° B. et à température ordinaire, la condensation des acides disulfo se fait en présence de sulfurique monohydraté ou de sulfurique légèrement fumant et au bain-marie.

COLORANTS D'ACRIDINE.

Les dérivés de triaminodiphénylméthane qu'on obtient en chauffant l'*o*.-aminobenzylaniline ou ses homologues avec des *m*.-diamines tels que la *m*.-toluylènediamine (D. P. 107718) se transforment, d'après le D. P. 107626 des Farbwerke v. M. L. et B., en colorants d'aminoacridine par oxydation et séparation d'ammoniaque.

Digitized by Google

Les colorants basiques jaunes obtenus conviennent pour la teinture du coton tanné et pour la teinture du cuir.

Avec les combinaisons de *p*.-aminobenzylides d'amines primaires, dont la position *p*. est occupée, les *m*.-diamines (d'après les recherches de la même maison, D. P. 106719) fournissent, à 180°, d'abord des leuco-auramines qui se transforment en dérivés de triphénylméthane.

La position para de l'amine combinée avec l'azote étant occupée, l'atome de méthane carbonique de la leucoauramine s'interpose dans la position ortho de l'azote et, l'ammoniaque se séparant, le corps triphénylméthane se transforme en un dérivé dihydroacridine qui s'oxyde au colorant d'acridine.

La solution aqueuse du colorant possède une teinte jaune rougeâtre avec fluorescence accentuée vert jaunâtre. Il teint le coton tanné et le cuir en jaune rougeâtre.

F. Ullmann (D. P. 104667) obtient aussi des colorants d'acridine jaune rougeâtre. Si on verse le tétraaminoditolylméthane, obtenu par 1 mol. de formaldéhyde et 2 mol. *m*.-toluylènediamine, dans du *p*.-naphtol chauffé, il en résulte — avec séparation de 1 mol. de *m*.-toluylènediamine et d'eau — la leucoaminotolunaphtoacridine et *m*.-toluylènediamine et H^2O. La combinaison leuco est transformée, par des agents d'oxydation d'action modérée, en colorant.

Le coton tanné et le cuir sont teints en jaune rougeâtre, dans des tons similaires aux phosphines. Avec 4 % d'ac. sulfurique fumant le colorant donne lieu à un acide sulfo qui teint la laine en jaune.

Au lieu du tétraaminoditolylméthane on peut aussi faire agir le triphénylméthane substitué obtenu de 1 mol. benzaldéhyde, ou ses produits de substitution, et 2 mol. *m*.-diamine, sur du β-naphtol (D. P. 108273). Il en résulte ainsi par le tétraaminoditolylphénylméthane et β-naphtol, d'abord par séparation de *m*.-toluylènediamine, la leucoaminophényltolunaphtoacridine et *m*.-toluylènediamine. La leuco-aminophényltolunaphtoacridine se transforme par oxydation en phénylaminotolunaphtoacridine dont la solution est jaune-orange avec une fluorescence verte prononcée.

F. Ullmann (D. P. 104718) obtient un colorant identique à l'acridine-naphtol du D. P. 104667 précédent, par l'action de *m*.-toluylènediamine à 150-200° C. sur le β-dioxydinaphtylméthane résultant de 2 mol. β-naphtol et 1 mol. formaldéhyde. Il se produit ici, par séparation de β-naphtol, la combinaison leuco de l'aminotolunaphtoacridine et β-naphtol et H^2O. La combinaison leuco se trouve transformée par l'oxygène de l'air en le colorant du D. P. 104667.

OXAZINES ET THIAZINES.

Durand, Huguenin et Cº (D. P. 104625), ont trouvé que les colorants de gallocyanine, obtenus par l'action de chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline, nitrosodiméthylaniline ou chlorhydrate de diméthyl ou diéthylaminonzobenzène sur le gallique, méthyléther de gallique ou gallamique, se transforment en de nouveaux colorants lorsqu'on vient à chauffer avec des sulfites en solution neutre ou acide. Suivant les conditions où l'on opère, on obtient pour chaque colorant un mélange de 3 dérivés, dont 2 contiennent du soufre, tandis que le troisième représente la leuco-gallocyanine. Ces dérivés peuvent être employés tels ou mélangés entre eux dans la teinture et l'impression.

A la place de sulfites, les gallocyanines peuvent être également traités avec des bisulfites ou de l'acide sulfureux libre (D. P. 105736).

G. Cohn (D. P. 103147), vient de produire à nouveau la combinaison acétylée du bleu leucométhylène. Elle a toutefois déjà été obtenue, dans un état de pureté qui laissait à désirer, par Bernthsen (*Annales*, 1885, **230**, p. 73), il y a de longues années.

COLORANTS D'OXYCÉTONE.

Le produit intermédiaire, soluble dans l'acide sulfurique étendu avec une couleur bleue qu'on obtient lors de la préparation de la naphtazarine de **1.5**-dinitronaphtalène, peut se transformer par réduction en une combinaison leuco difficilement soluble pouvant être employée directement ou mieux sous forme de combinaison bisulfitée pour la teinture en noir et l'impression de laine chromée (D. P. 101371, Badische).

Cette combinaison leuco (Badische, D. P. 108551) est alors, par oxydation, très facilement retransformée dans le produit intermédiaire de naphtazarine lui-même, de sorte que le produit intermédiaire peut, par ce détour : réduction et oxydation, être obtenu facilement à l'état de pureté. La combinaison leuco est oxydée notamment en solution alcaline par introduction d'air, d'où résulte le sel de soude du produit intermédiaire qui se transforme, par traitement avec des acides organiques, tels que l'acétique, en produit intermédiaire de naphtazarine pur. La naphtazarine elle-même est séparée du sel de soude du produit intermédiaire en faisant bouillir avec des sels minéraux.

Le produit intermédiaire de naphtazarine ne teint la laine que faiblement ; par contre, sa combinaison bisulfitée donne des noirs verdâtres sur laine mordancée ou non mordancée et ensuite chromatée.

La combinaison leuco obtenue par réduction du produit intermédiaire de naphtazarine se transforme par traitement avec de l'acide sulfurique fumant en un colorant qui tient la laine mordancée et non mordancée en bleus d'une extrême netteté (D. P. 106029, Badische). En traitant ce colorant bleu avec des réducteurs tels que sel d'étain et acide chlorhydrique ou hydrosulfite de soude, on obtient la combinaison leuco

Digitized by Google

dépendante qui teint la laine également en bleu pur.

Si on fait bouillir pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique étendu, le colorant bleu facilement soluble dans l'eau, mentionné ci-dessus, obtenu par sulfonation de la combinaison leuco du produit intermédiaire de naphtazarine, il se transforme en un acide sulfo de la naphtazarine qui teint la laine non mordancée sur bain acide en bruns rougeâtres qui vont au noir foncé par un chromatage subséquent (D. P. 106033, Badische).

Le même colorant bleu, suivant d'autres indications de la Badische (D. P. 108414) se transforme, chauffé avec des amines aromatiques, en dérivés verdâtres insolubles à l'eau qui donnent par sulfonation des colorants verts solubles à l'eau, teignant la laine directement. On obtient des produits de réaction tout autres avec le colorant bleu facilement soluble du D. P. 106029 (voir plus haut), si on le fait bouillir avec les sels d'amines aromatiques en solution aqueuse; on obtient alors des colorants bleus qui sont difficilement solubles dans l'eau et se distinguent principalement par leur résistance à la lumière (D. P. 108415).

Du reste, le produit intermédiaire de naphtazarine peut aussi être transformé avec des agents d'oxydation en un colorant noir à mordant difficilement soluble, de préférence sous forme de sa combinaison bisulfitée (D. P. 101372, Badische); ce produit d'oxydation qui paraît être aussi retransformé par une sage réduction dans le produit intermédiaire, donne lieu, porté à l'ébullition avec des acides organiques, — pareillement au procédé du D. P. 108551 — (voir plus haut) à un produit intermédiaire de naphtazarine d'une pureté remarquable (D. P. 108552).

La Badische obtient par condensation des dinitroanthraquinones avec des amines aromatiques primaires (D. P. 106227), des dialphyldiaminoanthraquinones par échange des groupes NO^2 contre les restes d'amine. Ces combinaisons peuvent se transformer par traitement au chlore ou au brome, en dérivés halogènes qui, de leur côté, en raison de la facilité de réaction des halogènes qu'ils renferment, réagissent avec des amines aromatiques primaires pour former des colorants verts insolubles à l'eau (D. P. 109261). Les sulfoniques de ces derniers, solubles à l'eau, teignent la laine mordancée au chrome et aussi la laine non mordancée en verts très solides à la lumière.

Mais déjà aussi, les produits résultant des dinitroanthraquinones et des amines aromatiques primaires, qui, tels quels, n'ont aucune affinité pour la fibre, donnent à la sulfonation de précieux colorants solubles à l'eau et solides à la lumière; toutefois, ils teignent la laine en rouge bordeaux et du violet rouge au rouge jaunâtre (D. P. 108274).

(*A suivre.*)

SUR LE MORDANÇAGE DE LA LAINE AVEC LES LACTATES

La *Revue* a déjà publié de nombreux articles sur l'emploi de l'ac. lactique comme mordant (voir *R. G. M. C.*, *1898*, 303, 382, 469; *1899*, 179).

Les avis des auteurs étaient partagés; les uns tenant pour, les autres étant contre. Depuis de nouvelles expériences ont été faites, les produits livrés à la consommation ont été améliorés quant à leur pureté, et on peut dire aujourd'hui que l'acide lactique et ses sels sont entrés dans la pratique du mordançage de la laine, pour lequel il présente de réels avantages.

La maison C.-H. Boehringer Sohn, de Nieder-Ingelheim s/R, a publié il y a quelques mois une série de cartes d'échantillons qui montrent nettement les bonnes qualités des lactates comme mordant de la laine. Des échantillons de laine simplement mordancée montrent qu'avec l'ac. lactique ou mieux ses sels, qui sont les seuls employés (ceux de potassium ou de sodium constituent la *lactoline*), la fixation de l'oxyde de chrome est plus complète, la nuance de la laine est verte et moins jaune que pour le mordançage avec le bichromate et le tartre. Les échantillons nos 41 et 42 communiqués par la maison Bœhringer permettent de se rendre compte de cette différence. La façon de mordancer avec la lactoline est la même que pour le tartre, mais les proportions à employer diffèrent à cause du pouvoir plus réducteur des lactates. Voici ces différences :

Bains au tartre.		Bains à la lactoline.	
1. Bichromate.....	4 k.	3. Bichromate.....	2 k.
Tartre.....	3 —	Lactoline 62,5 en vol.....	4 k.
2. Bichromate.....	3 k.	4. Bichromate.. ..	1 k. 5
Tartre.....	2 —	Lactoline.....	3 k.

Pour le surplus, nous renvoyons à l'article de M. S. Kapff (*R. G. M. C.*, 1900, p. 225).

NOUVELLES COULEURS

NOIRS CARBONE B ET BW. — NOIR DE BIEBRICH MI-LAINE B ET G (*Kalle*).

(*Éch. nos 45 à 48*).

Ces noirs se font particulièrement remarquer par leurs bonnes qualités. Les premiers s'appliquent sur coton, les autres sur mi-laine.

La teinture des *noirs carbone B et BW* sur coton se fait comme d'habitude sur bain de sulfate de soude (25 %) et de soude (1 %). On teint une heure au bouillon.

On procède de même pour la teinture des *noirs de Biebrich mi-laine*, en diminuant la soude que l'on réduit à 0 gr. 2 par lit. de bain.

VERT KATIGÈNE. — DIAZO-NOIR DÉVELOPPÉ (*Bayer*).

(*Éch. nos 43 et 44*).

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX

TEINTURE ET L'IMPRESSION (Notice sur la) à l'Exposition universelle de Paris en 1900, par M. **ED. JUSTIN-MUELLER** (*Färber-Zeitung*, 1900, p. 265-395) (1).

Teinture du coton. — Il y avait des collections très complètes de coton teint sous forme de bourre, de rubans de cardes, de cannettes, d'écheveaux et de tissus. Sur cannettes on a vu du noir diazoté; du rouge d'alizarine qui fut obtenu d'après le principe du procédé de rouge d'Erban et Specht. Ce procédé consiste, comme on sait, à imprégner le coton sec d'une solution d'alizarine alcaline soit: 14 p. d'alizarine à 20 %, 50 p. d'eau froide, 3 p. et demie d'ammoniaque, 9 p. sulforicinate, puis on sèche et on imprègne ensuite avec un bain contenant le mordant nécessaire, soit: 43 p. eau, 7 p. acétate d'alumine à 10° B., 5 p. acétate de chaux à 18° B., on sèche et on vaporise. Le procédé a dû être un peu modifié par la maison Poiret frères et Neveu, qui a exposé ces cannettes.

Sur échevaux on a vu des teintes très multiples, entre autres de l'indigo naturel à côté d'indigo synthétique, des colorants azoïques substantifs; du cachou à côté de bruns aux colorants soufrés et de bruns azoïques directs; des gris faits avec des colorants substantifs directs à côté d'autres faits avec les nouveaux colorants soufrés et d'autres faits avec les anciens gris basiques. Ce qui frappa chaque observateur, ce fut la multitude de rubans de cardes qui étaient exposés. Ce genre de teinture, a évidemment pris une très grande extension, à laquelle l'emploi des couleurs directes pour coton ont beaucoup contribué. Les nouveaux colorants soufrés se sont déjà très bien introduits dans cette branche de teinture et contribueront encore énormément à son développement. On a pu voir, à l'exposition, du noir et du bleu immédiat sur coton en bourre, en rubans de cardes, ainsi que des filés faits avec ces matières.

Sur tissus de coton ainsi que de laine, on a vu de très belles gammes et nuances, mais il n'y a rien de particulier à signaler.

Une chose intéressante sur tissu léger en laine a été présentée dans la section de Roubaix, par la maison Motte et Meillassoux, c'est un *tissu à jour*, qui a été obtenu par le procédé original suivant: Au tissage on produit les effets qui doivent être plus tard à jour avec des fils de coton. Lorsque le tissu est terminé on le carbonise, les fils de coton, sont alors détruits et les effets qu'on a produits avec eux sont conséquemment à jour. Dans la teinture de la soie, qui était représentée par des gammes merveilleuses, nous avons comme particularité à citer des doubles teintes obtenues sur tissus de soie, et qui étaient présentées par la maison Mercier et Chaumartin. Ces doubles teintes étaient très belles et très nettes et sont obtenues par un procédé breveté par la dite maison.

Il consiste à préparer du fil de soie en tanin et bichlorure d'étain ou émétique. Le fil ainsi préparé est tissé avec du fil non préparé. Puis le tissu, une fois terminé, est teint d'abord dans un bain très chaud avec des colorants basiques; pendant cette opération il n'y a que les fils préparés qui soient teints, les fils non préparés ne sont que légèrement teintés. On les démonte en traitant la pièce dans un bain de savon chaud, puis on teint les fils non préparés à tiède avec des colorants acides. Il faut, à cet effet, choisir des colorants acides qui montent bien sur soie en bains tièdes, les fils préparés en tanin et teints avec des colorants basiques ne sont alors pas du tout teintés dans ce dernier bain, et les deux nuances ainsi obtenues sont très nettes sur le tissu.

Tissus mélangés. — Comme tissus laine et coton on a vu beaucoup d'alpagas en unis et en doubles teintes. Puis des cover-coats, premièrement le coton blanc et la laine teinte, puis les deux fibres en teintes différentes. Ces dernières ont été obtenues par le procédé qui a été publié pour la première fois par la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes. Il consiste à teindre la laine en bain acide et à remonter ensuite le coton à volonté avec des couleurs diamine en bain tiède.

Dans la section roubaisienne on avait exposé de belles collections de tissus crépons en laine et coton, le crépage en a été obtenu par retrait des fils de coton sous l'action de la soude caustique. Ces tissus crépons étaient en une nuance, principalement en noir et en doubles teintes, qui sont obtenues, comme je l'ai déjà indiqué plus haut, en teignant d'abord la laine en bain acide et ensuite le coton avec des couleurs diamine sur bain tiède. On peut aussi merceriser le tissu, le soumettre à l'action de la soude caustique, après teinture, il faut alors choisir les colorants en conséquence, mais il est évidemment préférable de merceriser avant teinture.

Impression. — L'impression sur tissus de coton était très bien représentée à l'Exposition dans tous ses genres, notamment dans la section française et dans la section russe. Dans la première, la maison Besselière fils avait, outre son exposition au palais des fils et tissus, une exposition artistique de meubles imprimés, aux Invalides; elle y représentait, à côté du genre moderne, des reproductions des genres les plus anciens et un grand panneau imprimé, reproduction d'un tableau « l'Adoration des mages ».

Dans la section de l'impression au palais des fils et tissus, se trouvait un panneau imprimé, intéressant au point de vue technique, dans la vitrine de la maison Steiner; il représentait un tableau japonais sur fond rouge turc. Le tissu a été teint en rouge d'alizarine, puis rongé à la cuve décolorante; les couleurs d'enluminage ont été ensuite rentrées à la main. Comme ensemble et disposition ce panneau était très bien réussi.

Dans la section russe on a vu de belles et riches collections de rouge d'andrinople rongé. Puis, en grand nombre, de l'indigo rongé et l'article enlevage sur noir d'aniline; ce dernier se distingua, en général, par la vivacité des couleurs d'enlevage. Citons en passant, qu'on obtient sur noir d'aniline (noir Prud'homme) les enlevages colorés les plus vifs en ajoutant directement à la couleur d'enlevage au blanc de zinc, des colorants basiques, tels que safranine, thioflavine T, vert brillant, bleu méthylène nouveau, bleu turquoise, rhodamine 6 G, irisamine G, etc., au lieu d'en former préalablement

(1) Tous les procédés dont il est question dans cet article ont été, en leur temps, décrits en détail dans la *Revue*; on n'aura qu'à s'y reporter.

Digitized by Google

des laques. Une formule générale de ces enlevages est la suivante :

2 200 gr. blanc de zinc.
400 — citrate de soude à 27° B.
800 — eau d'albumine d'œuf 40 p. 100.
1 008 — eau d'albumine de sang 50 p. 100.
200 à 400 gr. colorant basique.
3 400 à 3 200 c. c. eau.
2 000 c. c. eau d'adraganthe.
10 000 gr.

L'exposition russe nous montrait aussi, dans différents genres, beaucoup de colorants azoïques produits directement sur la fibre (couleurs à la glace). On a vu ces colorants pour la première fois à l'Exposition universelle de 1889. Ils étaient exposés par Horace Kœchlin et offraient à l'époque le plus haut intérêt au point de vue technique, aussi attiraient-ils la plus grande attention de tous les intéressés. Nous avons vu à l'Exposition de 1900 des choses très intéressantes concernant la coloration des textiles, mais nous n'avons rien pu trouver d'aussi nouveau, au point de vue technique, que les colorants azoïques produits sur la fibre en 1889.

Une chose intéressante à signaler sont les batiks exposés dans la section hollandaise et provenant des colonies hollandaises de l'Inde. Les batiks sont des tissus de coton ornés de figures qui se font dans les Indes, de longue date, d'après le procédé suivant : On peint les tisssus avec une laque qui ne se dissout pas dans la cuve à indigo, on sèche et on teint en indigo. Après teinture on lave dans un bain dissolvant la laque et les parties peintes paraissent alors blanches, mais avec la particularité d'être traversées par des veines bleues. Ces veines ont à peu près l'apparence de grosses toiles d'arraignée et proviennent de ce que les parties peintes se cassent pendant la teinture et que la solution de la cuve pénètre alors à ces endroits. Ce sont ces veines bleues dans les figures blanches qui caractérisent ces tissus et comme ils ont une certaine vogue, on a cherché à les imiter en Europe et principalement en Hollande. Aussi a-t-on pu voir immédiatement à côté de la section des véritables batiks des Indes une autre contenant des batiks fabriqués à La Haye. Ces batiks de La Haye ne sont pas précisément une imitation directe de ceux des Indes; ils ne sont pas teints en indigo mais obtenus en appliquant la couleur au moyen de pochoirs, aussi peuvent-ils être considérés comme batiks modernes. Il y en avait en toutes couleurs, mais principalement en vert mousse. Ces batiks modernes sont destinés à la décoration, comme tentures, tapis, couvertures de table, etc., et sont d'un bel effet, d'un cachet tout particulier.

Comme impression sur tissus de soie, de laine et de tissus mélangés il y avait de très belles et très intéressantes collections, mais qui, n'offraient rien de particulier au point de vue technique.

MATIÈRES COLORANTES

EUPITTONE et PITTAKAL, par M. C. LIEBERMANN (*Ber.*, **34**, 1026).

Il y a vingt-cinq ans, l'auteur avait isolé un colorant rouge orangé, qu'il nomma eupittone, d'une résine obtenue par Crätzel dans la distillation du goudron de bois, et avait constaté, sans toutefois pouvoir avancer une formule, que ce colorant était la base du *Pittakal* de Reichenbach.

Hofmann, plus tard, l'obtint synthétiquement sous forme d'un acide rosolique hexaméthylé, et changea son nom en acide pittakalique, que l'auteur n'admet pas, ses caractères n'étant pas ceux d'un acide.

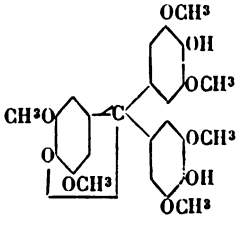
Le pittakal, d'après Reichenbach, teint la laine et le coton mordancé, et Reichenbach s'enthousiasma sur ces propriétés tinctoriales, attribuant à ce produit « une importance capitale et une grande valeur technique, attendu que l'Europe ne fournit pas d'indigo ». Or, d'après les travaux ultérieurs de Liebermann et de Kostanecki sur les oxyanthraquinones, les colorants végétaux n'ont de propriétés tinctoriales que si deux hydroxyles sont en position ortho, condition qui n'est pas remplie dans la formule d'Hofmann, en sorte que l'auteur reprit l'étude de ce composé. Cela lui fut d'autant plus facile que la « Société pour l'Industrie chimique, à Mayence » le fabrique actuellement à l'état de pureté absolue, comme on a pu le remarquer à l'exposition de Paris, où cette maison en a exposé un beau spécimen.

Les échantillons fournis par cette fabrique se trouvèrent identiques aux anciennes préparations de l'auteur, et fournirent les réactions suivantes, qui sont caractéristiques.

L'eupittone se dissout dans les alcalis avec une coloration bleu pur : un excès d'alcali précipite le sel de sodium en aiguilles foncées à éclat métallique : ce dernier caractère, ainsi que la coloration violette de ce corps sont particulièrement remarquables si l'on évapore la solution pour obtenir les cristaux : la précipitation lente et spontanée donne des flocons amorphes, volumineux, d'un brun foncé, qui, au bout de quelque temps, plus rapidement en chauffant, se changent en aiguilles d'un rouge orangé, facilement reconnaissables à l'œil nu. — L'eupittone se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge fuschine superbe, qui tourne instantanément au bleu pur sous l'influence de la chaleur. Enfin l'eupittone obtenu par précipitation se dissout dans l'acide chlorhydrique fort avec une coloration rouge.

L'auteur est convaincu de l'identité du pittakal avec les sels de l'eupittone, à la suite des diverses expériences suivantes :

D'après Hofmann, (puis plus tard Freinann), la formule de l'eupittone est :



et n'est donc par celle d'un colorant à mordants. L'auteur, ainsi que M. Nölting à Mulhouse, ont établi, qu'en effet, ni l'eupittone ni son sel de sodium ne teignent sur mordant. L'auteur reprit les essais de teinture de Reichenbach et parvint enfin à obtenir le résultat décrit par ce chimiste, mais qui ne correspond pas à ce qu'on exige en réalité des propriétés d'un colorant. La teneur en chaux de l'eau employée, joue un rôle particulièrement favorable dans cette teinture, et ce n'est qu'en procédant d'une manière toute sp ciale, que l'auteur obtint une nuance violet à bleu qui, si on la regarde obliquement, (et particulièrement à l'état encore humide), paraît d'un bleu absolument pur, mais qu'un œil exercé ne peut pas confondre avec l'indigo.

Digitized by Google

Cette teinture résiste à l'eau et à l'eau tant soit peu savonneuse, mais passe, en présence d'acide, au jaune, pour retourner au violet bleu par la chaux, cela même à froid. En sorte que les caractères de solidité « à l'eau, au savon, à l'ammoniaque, à l'urine et au vin » que Reichenbach tenait pour remarquables, se trouvent en réalité ramenés à une résistance très relative, autrement dit ne sont vrais que si les actions exercées sont très faibles. M.-A. D.

EUPITTONE (Sur les dérivés de l'), par C. LIEBERMANN et F. WIEDERMANN (*Ber.*, **34**, 1031).

Dans ce second article, l'auteur entre dans le détail de quelques expériences, entreprises dans le but d'examiner si la formule d'Hofmann remplit les *desiderata* voulus.

En déterminant les groupes méthyles, selon la méthode de Qiucke, il obtint des chiffres correspondant parfaitement à cette formule soit :

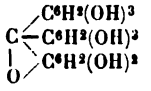
	Calculé.	Trouvé.
Eupittone $= C^{19}H^{8}(CH^{3})^{6}O^{3}$	19,1	18,6

L'eupittone donne, avec l'acide chlorhydrique alcoolique, un sel assez stable à la température ordinaire qui, d'après l'analyse, correspond à :

$$C^{25}H^{26}O^{9}.HCl + C^{2}H^{6}O.$$

Grâce à ce caractère, ce corps se trouve présenter une certaine analogie avec l'aurine, ce qui plaide aussi en faveur de la formule d'Hofmann.

La détermination du nombre des groupes méthyles a confirmé qu'il n'y a de place dans aucun des trois noyaux benzéniques pour deux hydroxyles, par conséquent, et c'est ce que l'auteur démontre dans le premier article, ce corps ne peut pas posséder les propriété de teindre sur mordants ; mais, en éliminant tout ou partie de ces groupes méthyles, on doit obtenir des colorants. C'est ce que confirme l'expérience : les auteurs obtinrent ainsi, par l'action de l'acide sulfurique concentré, à des températures dépassant 100°, divers produits intéressants, entre autres le noir d'eupittone, ou noreupittone, ou encore hexaoxyaurine :



colorant remarquable qui, si on pouvait l'obtenir à des prix suffisamment bas, deviendrait une denrée précieuse pour la préparation des noirs.

M.-A. D.

COMPOSÉS AMINOAZOÏQUES (Sur la caractéristique des), par R. MÖHLAU et M. HEINZE (*Ber.*, **34**, 881).

Les différences de propriétés entre les paraamidoazoïques et les dérivés ortho, ont conduit à admettre pour les premiers de ces corps, la constitution d'un dérivé aminé, et pour les seconds, d'un composé tautomère. En effet, les caractères de ces derniers, tels qu'ils nous apparaissent après les travaux de Quicke, Goldschmidt, Busch, Michaelis, Erdmann, Noelting, Witt et Lawson, sont à la fois ceux d'une amine primaire et d'une hydrazone.

Les auteurs entreprirent ces recherches afin d'étudier la façon dont se comportent les composés paraamidoazoïques vis-à-vis des paraquinoïdes : ils trouvèrent que ces corps réagissent avec le tétraméthyldiaminobenzhydrol, mais qu'ils donnent des produits qui, par suite de leur peu de résistance aux acides, n'appartiennent pas à la classe des dérivés quinoniques. On peut, en revanche, les envisager comme des leucauramines et expliquer leur formation de la façon suivante :

$$C^{6}H^{5}N^{2}.C^{6}H^{4}\,NH^{2} + HO.CH[C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}]^{2}$$
$$= C^{6}H^{5}N^{2}C^{6}H^{4}NH.CH[C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}]^{2} + H^{2}O$$

On comprend alors l'instabilité de ces corps vis-à-vis des acides, instabilité due à leur décomposition en ammoniaque et tétraméthyldiamidobenzhydrol.

Les auteurs examinent ensuite comment réagissent les orthoamidoazoïques dans ces mêmes conditions et trouvent qu'ils ne fournissent de leucauramines qu'en dessous de 40° ; de 40° à 80° il y a formation d'auramines. Les leucauramines, sous l'influence des hautes températures se transforment donc en auramines, selon la réaction :

$$C^{7}H^{7}.N^{2}.C^{7}H^{6}.NH.CH[C^{6}H^{4}.N(CH^{3})^{2}]^{2}$$
p.-toluol-azo-*p.*-tolylleucauramine.
$$= C^{7}H^{7}.N^{2}.C^{7}H^{6}.N:C[C^{6}H^{4}.N(CH^{3})^{2}]^{2} + H^{2}.$$
p.-toluol-azo-*p.*-tolylauramine.

M.-A. D.

ISOROSINDULINE (Contribution à l'étude de la réaction de l'), par OTTO FISCHER, (*Ber.*, **34**, 940).

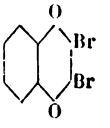
Les recherches sur ces réactions ont enseigné que les bases nitrosées de l'aniline, telles que la nitrosoaniline, le nitrosomonométhylaniline, ou que le nitrosophénol ou encore le nitroso-α-napthol, s'unissent facilement aux naphtylamines alcoylées et acylées en β, en donnant naissance à des isorosindulines, et isorosindones, mais on ne connaît pas encore les limites que peut atteindre cette propriété.

C'est là ce que l'auteur a entrepris d'étudier, et il a constaté que les nitrosotoluidines et les nitrosocrésols réagissent facilement, tandis que le nitroso-*p*-xylenol, le nitroso-*p*-thymol et le nitrosocarvacrol n'obéissent plus à ce principe. Ces corps donnèrent bien avec la β-phénylnaphtylamine des colorants, mais jamais ceux obtenus par condensation avec des acides ou le chlorure de zinc, ne présentèrent la plus petite analogie avec l'isorosindone.

La présence de deux groupes alcoylés dans le noyau benzénique est donc l'*obstacle à cette réaction, quelle que soit la position de ces deux groupes.* M.-A. D.

α-β-NAPHTOPHÉNAZINE (De l'action de la 2-3. dibrôme-α-naphtoquinone sur l'ortho, le méta et la paraphénylènediamine, et sur quelques nouveaux dérivés de l'), par S. LINDENBAUM, (*Ber.*, **34**, 1050).

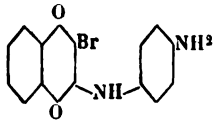
L'auteur part de la **2-3** dibrome-α-naphtoquinone



qu'il condense facilement en la suspendant dans l'alcool, et en agitant vigoureusement après avoir introduit la diamine.

Avec la *p*-phénylènediamine il obtient la **2**-brome-α-naphtoquinone **3**-*p*-phénylènediamine :

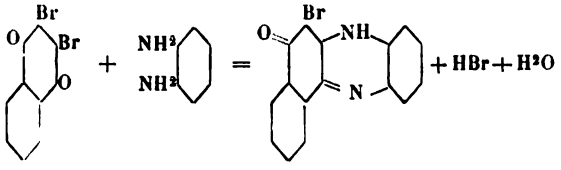
Digitized by Google



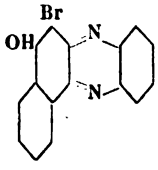
corps cristallisé en feuilles bleu foncé, non fusibles en-dessous de 350°.

Avec le *m*.-phénylènediamine, il obtient le composé correspondant sous forme d'un produit de couleur cuivre, cristallisé en feuilles douées d'un vif éclat métallique, et fusibles à 194-195°.

La réaction avec l'*o*-phénylènediamine se laisse expliquer par l'équation :



corps auquel revient de préférence la formule tautomère :



C'est une substance amorphe, rouge, cristallisable dans le benzène ; elle se décompose à 230° C.

L'auteur a préparé les sels de sodium et d'argent de ce corps, un dérivé acétylé fusible à 221° C, et divers autres dérivés tels que la 5-brome-6-éthoxy-α-β-naphtophénazine, la naphtophénazine-β-quinone, la 6-oxynaphtophénazine ou α-naphteurhodol de Kehrmann, le 5-anilido-α-naphteurhodol, et des composés intéressants par le grand nombre de noyaux condensés dans leur molécule (jusqu'à 9).

M.-A. D.

TEINTURE ET IMPRESSION

RÉSERVE GROS BLEU D'ALIZARINE sous rouge de paranitraniline, par **M. MARIUS RICHARD** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 97).

A côté des nombreux procédés en usage pour la fabrication du genre bleu sur rouge, j'en ai étudié un qui m'a donné de bons résultats et que je me permets de présenter à la Société industrielle.

I. *Principe et description du procédé.* — Ce procédé repose sur l'emploi d'un bleu d'alizarine vapeur aux bisulfites de chrome et de sodium, comme réserve sous rouge de paranitraniline.

On opère de la façon suivante :

1° Plaquer au foulard en :

β-naphtol R (M. Lucius).	3 125 gr.	Mettre à 100 lit.
Soude caustique à 22°...	6 250 —	
Paraseife.....	6 250 —	

et sécher en hotflue.

2° Imprimer la couleur suivante :

Bleu A.

Bleu d'alizarine SB (M. Lucius).....	1 200 gr.
Bisulffite de chrome.....	2 000 —
Bisulfite de sodium.....	2 000 —
Épaississant d'amidon et adraganthe.	10 lit.

3° Passer au Mather-Platt.

4° Développer le rouge de paranitraniline en bain ordinaire de diazo.

5° Aérer et laver au large dans la machine ordinairement employée à cet effet.

6° Savonner 1/2 heure en boyau à 50° C.

7° Bien laver, essorer et sécher à l'air.

Remarque. — On peut immédiatement après l'aérage qui suit le développement du rouge en bain de diazo (opération 5) et précède le premier lavage au large, donner un passage en chrome. Cette opération, même exécutée à chaud, ne nuit pas au rouge. Ceci permettra l'impression de couleurs au bisulfite de chrome nécessitant un chromage, à côté ou à la place du bleu d'alizarine.

On pourra, de la sorte, obtenir ce même genre bleu et rouge en question, à l'aide du bleu de gallamine, par exemple, chromé comme il vient d'être dit.

II. *Solidité.* — La solidité du bleu d'alizarine sur rouge est excellente, supérieure à celle obtenue à l'aide de la plupart des autres bleus en usage, on peut facilement lui faire subir un savonnage au bouillon prolongé, 1 à 1 heure 1/2.

III. *Du genre bleu et blanc sur rouge.* — A côté du bleu d'alizarine, on peut imprimer un blanc au sulfite de potassium, la série des opérations reste, d'ailleurs, la même.

IV. *Nuançage.* — Par un remontage en un rose substantif bleuâtre, tel que la géranine brillante de Bœyer, on obtient un rouge dont la nuance se rapproche du ton du rouge andrinople, le bleu non seulement supporte très bien cette opération, mais devient plus vif et plus corsé ; la teinture s'effectue en gigger : on donne six passages à 80° C., en une solution de colorant à 2 gr. par litre, on sèche à l'air, après un bon lavage.

V. *Autres réserves au bleu d'alizarine sur rouge de paranitraniline.* — On peut également réserver le rouge de paranitraniline à l'aide de l'une des deux couleurs suivantes, sans rien changer, d'ailleurs, aux autres opérations décrites plus haut.

Bleu B.

200 gr.	bleu d'alizarine.
300 —	sulfite de potassium à 40°.
300 —	acétate de chrome à 20°.
1 lit.	d'épaississant.

Bleu C.

200 gr.	bleu d'alizarine.
200 —	sulfite de potassium.
300 —	sulffite de chrome.
1 lit.	d'épaississant.

Le sulfite de chrome employé pour le bleu C a été préparé en faisant digérer de l'hydrate de chrome dans du bisulfite de chrome jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfureux.

Les résultats que fournissent ces deux couleurs ne le cèdent en rien à ceux que l'on obtient à l'aide du bleu aux bisulfites de chrome et de sodium ; leur avantage consiste en ce qu'elles ne répandent pas de vapeurs d'acide sulfureux, toujours dangereuses pour le tissu mordancé en naphtolate de soude.

VI. *Généralisation.* — La plupart des couleurs se fixant au chrome réservent également bien le rouge de paranitraniline ; on imprime une couleur calquée sur l'une ou l'autre des trois couleurs types A B C, indiquées pour le bleu d'alizarine.

D'autres couleurs, comme, par exemple, le vert vapeur solide de Mulhouse, susceptible de contenir du bisulfite de sodium à côté du mordant approprié,

Digitized by Google

peuvent également être employées comme réserves colorées sur rouge de paranitraniline.

On sera donc en mesure d'obtenir l'imitation du genre rouge andrinople rongé en plusieurs couleurs à la cuve décolorante, et cela d'une manière bien plus solide que celle actuellement en usage.

RÉSERVES SOLIDES sous rouge de paranitraniline, par M. **MARIUS RICHARD** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 99).

En traitant de la réserve gros bleu sous rouge de paranitraniline, j'ai déjà eu l'occasion d'indiquer ces réserves.

Depuis, j'ai recherché quelles étaient les matières colorantes solides, s'imprimant à la façon du bleu d'alizarine, susceptibles de fournir des réserves sous rouge de paranitraniline, pouvant rivaliser, pour la vivacité du coloris, avec les réserves au tanin.

Plusieurs matières colorantes m'ont donné des résultats satisfaisants faisant espérer que l'on arrivera, par la suite, à employer dans le même but un grand nombre d'autres colorants du même genre, sur lesquels mes essais n'ont pas porté.

La série des opérations est la suivante.

Mordancer en :

3 125 gr. β-naphtol R.
6 250 — soude à 22°.
6 250 — paraseife...
} Pour 100 lit.

sécher en hotflue et imprimer les réserves.

RÉSERVE VERTE.

1 750 gr. *Echtdampfgrün* (Thann).
1 190 gr. mordant pour vert.
500 — thioflavine T.
8 910 — épaississant d'amidon et adraganthe épais.
700 c.c. sulfite de potassium à 45°.

RÉSERVE NOIRE.

3 500 gr. *echtdampfgrün*.
2 880 — mordant pour vert.
840 — violet 90.
8 120 — épaississant.

RÉSERVE JAUNE.

2 500 gr. *graines de Perse*.
3 000 — acétate stanneux à 20°.
10 lit. épaississant.
3 500 gr. sulfite de potassium.

RÉSERVE BLEU FONCÉ I.

2 000 gr. *bleu d'alizarine SB*.
3 000 — acétate de chrome.
10 lit. épaississant.
3 000 gr. sulfite de potassium.

RÉSERVE BLEU FONCÉ II.

(Plus violette.)

1 500 gr. bleu d'alizarine SB.
500 — *Violet au crhome* (Bayer).
3 000 gr. acétate de chrome.
10 lit. épaississant.
3 000 gr. sulfite de potassium.

RESERVE BLEU CLAIR.

2 000 gr. *Chrom-blau* (Bæyer).
4 000 gr. acétate de chrome.
10 lit. épaississant.
6 000 gr. sulfite de potassium.

Le blanc est en sulfite de potassium.

Remarque I. — Les deux réserves bleues peuvent être employées pour le genre gros bleu sous rouge.

Remarque II. — Le noir a l'avantage de pouvoir être imprimé comme contour d'un blanc au sulfite de potassium sans être rongé par lui, ce qui n'est pas le cas du noir diazo.

Après un vaporisage au Mather-Platt de 3/4 de minute, on développe le rouge par un *court* passage en bain de diazo. L'aérage doit être de 1 minute 1/2 au moins.

On donne ensuite un bon lavage et l'on savonne 25 minutes à 45°.

Les couleurs ci-dessus supportent toutes un *fort savonnage au bouillon*.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **LUCIEN BAUMANN**, (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 101).

Le travail de M. Marius Richard, dont vous avez bien voulu me confier l'examen, nous décrit un procédé de réserves colorées sous rouge paranitraniline, qui diffère de ceux qui sont employés généralement.

L'auteur imprime, sur tissu préparé en β-naphtolate de sodium, certains colorants d'alizarine et autres, qu'il fixe au moyen de bisulfite de chrome additionné de bisulfite de soude. Un vaporisage de courte durée (3/4'-1') suffit pour développer les laques de chrome, et les sulfites servent de réserve pour la teinture ultérieure en paranitraniline diazotée. M. Richard a constaté que l'éclat du rouge paranitraniline était toujours altéré par les émanations d'acide sulfureux; en outre, l'introduction de quantités un peu importantes de bisulfites dans des couleurs d'impression n'est pas sans présenter de graves inconvénients.

Les recettes mentionnées dans le second travail ont été remaniées dans cet esprit, et M. Richard y remplace les bisulfites par des acétates (Cr, Fe, etc,), et du sulfite de potassium.

Les matières colorantes employées sont, soit des couleurs d'alizarine, soit des colorants d'application similaire, qui se fixent sur mordants métalliques, tels que : chrome, fer, nickel, etc.

L'essentiel est d'obtenir, par un unique passage à l'appareil Mather et Platt, des laques suffisamment fixées et n'étant pas détruites par l'action réductrice du sulfite de potassium.

J'ai répété les différents essais de M. Richard, et les résultats obtenus ont été assez satisfaisants. La solidité des couleurs produites d'après ce procédé est supérieure à celle des colorants basiques fixés par un vaporisage de durée égale; elles résistent même à un savonnage énergique et prolongé.

Comme vivacité, par contre, elles ne peuvent guère rivaliser avec les réserves au tanin ou au chlorure stanneux.

Le travail de M. Marius Richard n'en offre pas moins un grand intérêt, intérêt d'actualité surtout, et, vu la nouveauté du procédé, je vous propose, messieurs, d'en voter l'insertion au Bulletin.

ACIDE LACTIQUE. — Son application au noir d'aniline, par MM. **ALBERT SCHEURER** et **AIMÉ SCHOELLKOPF**. — Rapport sur un pli cacheté n° 1096 déposé le 27 mars 1899, par M. Goldovsky, de la manufacture Sachar Marosoff, à Bogorodzk, gouvernement de Moscou (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 102).

M. Goldovsky propose de remplacer, dans le noir d'aniline, l'acide tartrique par l'acide lactique, qui, d'après lui, est meilleur marché et n'affaiblit pas la fibre.

Une pièce de calicot 21/26 blanchie, fut partagée en trois coupes. Deux d'entre elles furent teintes en noir, la troisième, servant de témoin, fut conservée telle quelle.

A. NOIR A L'ACIDE LACTIQUE. (RECETTE DE M. GODOLVSKY).

2 000 gr. aniline.
1 500 — acide chlorhydrique à 21° B.
250 — acide lactique à 27° B.
600 — chlorate de soude.
500 — sulfate de cuivre.
550 — sel ammoniac.
eau pour 40 lit.

Digitized by Google

B. Couleur a l'acide tartrique.

Même couleur en remplaçant les 250 gr. d'acide lactique par la quantité équivalente d'acide tartrique à 30° B.

Nous avons plaqué, dans chacune des couleurs ci-dessus, une des coupes de calicot, en la passant trois fois au foulard.

Les deux coupes furent séchées et oxydées ensemble à l'appareil Preibisch, à 45° C., puis chromées en bichromate de potasse à 15 gr. par litre, enfin lavées et séchées sur rame à 80 cm. de largeur.

Au sortir du Preibisch, les nuances des deux coupes sont identiques; après chromage, les deux noirs diffèrent très peu.

Mesure des affaiblissements.

Les essais dynamométriques ont porté sur la chaîne.

On a fait, pour chacune des coupes, deux séries d'essais, destinées à se contrôler l'une l'autre.

Les nombres ci-dessous représentent chacun la moyenne de dix essais :

	1re série.	2e série.	Total.	Réduction %
Tissu blanc.....	367	359	726	100
Noir lactique...	221	236	457	63
Noir tartrique..	214	218	432	60

D'autre part, on a prélevé, sur chaque coupe, 1 mètre; on les a passés simultanément en sel de soude Solvay, pendant 30 minutes, à 10 gr. par litre, au bouillon, lavés et séchés à la largeur uniforme de 80 cm.

Sur ces échantillons on a fait des essais identiques aux précédents.

	1re série.	2e série.	Total.	Réduction %
Tissu blanc....	316	322	638	100
Noir lactique...	218	222	440	69
Noir tartrique..	213	208	420	66

Conclusions. — L'acide lactique peut remplacer l'acide tartrique dans la préparation des bains de noir d'aniline.

L'acide lactique a affaibli le tissu un peu moins que l'acide tartrique. La différence, toutefois, est minime, et, dans ces essais, l'affaiblissement dépasse 30 % avec l'un et l'autre acide.

Note. — La deuxième série d'essais, portant sur les échantillons passés en sel de soude, a donné un affaiblissement moindre par le fait que le tissu blanc a subi, par le passage alcalin, une diminution de résistance plus forte que les échantillons noirs.

Ce phénomène est général et mérite quelques explications. Lorsqu'un tissu sort du blanchiment, on constate que certaines opérations ont pour effet de réduire sa résistance; tels sont, par exemple, les passages en bains alcalins, le vaporisage, ou même des lavages prolongés.

C'est une chute de ténacité qui se produit une fois pour toutes. Elle prend la même valeur quelle que soit la cause qui l'a déterminée : vaporisage ou bain alcalin.

Une deuxième opération identique à la première ne produira plus de diminution de résistance notable. Dans le cas qui nous occupe, les opérations subies par les échantillons noirs ont déterminé ce phénomène comme le passage en sel de Solvay l'a fait sur le blanc, et la mesure de l'affaiblissement réel produit par le noir doit se déduire, non de la première série d'essais dynamométriques, mais de la seconde.

Cet affaiblissement est, pour le noir à l'acide lactique, de 31 %, pour le noir à l'acide tartrique de 34 %, dans nos expériences.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

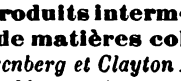
PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

Production de produits intermédiaires pour la production de matières colorantes soufrées [*Green Meycnberg et Clayton Aniline Co*] (E. P. 4792, 13 mars-31 déc. 1900).

Bernthsen a, le premier, préparé quelques dérivés monothiosulfoniques de paradiamines par oxydation des paradiamines en présence de thiosulfate. Dans les E. P. 21832[98], 5039[99] et 18658[99] (Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 140, 366 et 391), ce procédé nous a permis d'obtenir des ac. mono et polythiosulfoniques de composés para ou ortho aminés ou hydroxylés. L'invention qui fait l'objet de ce brevet permet de préparer des dérivés mono ou dithiosulfoniques des monamines ou diamines, par l'action de l'acide sulfureux sur les disulfures ou bidisulfures de ces amines.

Ex. I : *Acides anilinethiosulfoniques* $C^6H^4(NH^2)$-$S.SO^3H$. — 100 parties de HCl d'orthodisulfure d'aniline (*Ber.*, **12**, 2363) sont mêlées à 300-500 p. d'eau et on sature à froid avec un courant d'acide sulfureux. On chauffe à l'ébullition tout en continuant de faire passer SO^2, puis filtre pour séparer du soufre. Par refroidissement, l'ac. aniline orthothiosulfonique cristallise en longues aiguilles incolores.

L'aniline paradisulfure (*Ber.*, **27**, 2413) donne le dérivé para ; celui-ci donne, par l'acide nitreux, un composé qui se combine aux phénols, tandis que l'ac. ortho donne le diazosulfure de Jacobsen



non combinable.

Ex. II : *Diméthylanilinethiosulfonique* $C^6H^4(MCH^3)^2$-$S.SO^3H$.

Ex. III : *Dérivés thiosulfoniques des phénylène et toluylène diamines.*

Fabrication d'acides sulfiniques aromatiques [*Us. Chim. de Bâle*] (E. P. 20864, 19 nov.-31 déc. 1900).

Les acides sulfiniques peuvent se préparer d'après ce brevet : 1° Par décomposition des dérivés sulfazides en solution alcoolique d'acides sulfureux en présence de sulfate de cuivre. 2° Par décomposition des dérivés diazoaminés en solution alcoolique d'acide sulfureux.

Les dérivés sulfazides sont préparés d'après l'E. P. 12872[00] par décomposition des sels diazoïques avec le bisulfite de sodium en solution alcoolique d'acide sulfureux. (En présence de sel de cuivre, on obtient directement les acides sulfiniques : E. P. 12871[00]).

Ex. I : *Acides sulfuriques en partant des sulfazides.* — 5 p. de benzène sulfazide, 10 p. alcool, 10 p. sol. alcoolique d'acide sulfureux 30 %; on ajoute au

Digitized by Google

mélange 0,5 p. de sulfate de cuivre dissout dans 5 p. d'eau, et chauffe à 40-50° jusqu'à cessation du dégagement d'azote. On neutralise avec Na^2CO^3, distille l'alcool et précipite l'ac. sulfinique avec HCl.

Ex. IV : *Acides sulfiniques en partant des composés diazoaminés.* — 10 p. diazoaminobenzène, 30 p. sol. alcoolique de SO^2 à 10 p. %, le mélange s'échauffe avec dégagement d'azote. On maintient d'abord à 30° par affusion d'eau puis porte à 60°. On neutralise avec une sol. de carbonate de soude, distille l'alcool, et sépare la couche huileuse de la solution aqueuse d'où on précipite l'ac. sulfinique.

Ex. VI : *On emploie la diazobenzènepipéridide.*

Préparation d'amines au moyen des composés nitrés [*C. F. Boehringer et Sœhne*] (E. P. 4175, 5 mars 1900, 5 janv. 1901).

Les composés nitrés aromatiques ou gras se réduisent presque quantativement en amines correspondantes au moyen du courant électrique, en employant une cathode d'étain ou une cathode indifférente en présence d'étain en poudre ou de sel d'étain.

Ex. I : *Réduction du nitrobenzène en aniline.* — Le compartiment de l'anode (séparée de la cathode par un diaphragme) contient de l'ac. sulfurique, l'anode est en substance indifférente. Une solution de 150 volumes d'alcool, 50 vol. d'ac. chlorhydrique fumant et 25 vol. de nitrobenzène (ou 25 vol. nitrobenzène plus 50 vol. ac. chlorhydrique fumant) est placée dans le compartiment cathodique, muni d'un agitateur et d'une enceinte réfrigérante. On y plonge une électrode en étain et réduit avec un courant de 1800 ampères par mètre carré.

La réduction est finie quand il se produit un dégagement régulier d'hydrogène. On interrompt le courant, filtre et évapore la solution d'où, cristallise par refroidissement le chlorhydrate d'aniline. B. F. 299856.

Production d'amines par réduction électrolytique des composés azoïques [*C. F. Boehringer et Sœhne*] (E. P. 13542, 27 juill. 6 oct. 1900).

Les composés azoïques peuvent se réduire comme les dérivés nitrés en présence d'étain (cathode ou dans l'électrolyte) (E. P. 4175°°).

Ex. I : *Réduction du paraaminoazobenzène.* — La cellule électrolytique est divisée par un diaphragme en deux compartiments. L'anode en substance indifférente plonge dans de l'ac. sulfurique à 10 p. %. Dans le compartiment de la cathode, on place : 100 l. d'eau, 250 l. d'ac. chlorhydrique fumant, 48,7 k. de HCl d'aminoazobenzène et 5 k. (ou 5 gr.?) d'étain en poudre. On fait passer un courant de 300 ampères par m² à 60° c. et en agitant le liquide, jusqu'à fort dégagement d'hydrogène. La cathode peut être en étain. En saturant le liquide avec HCl gaz après l'opération, le chlorhydrate de *p.*-phénylènediamine se précipite.

Ex. II : *Réduction de l'orangé II en β-naphtol.*

Production de composés leucoindigotiques et autres produits indigotiques [*Badische*] (E. P. 23123 A) 20 nov. 1899, 29 nov. 1900).

Les dérivés acylés des éthers dialcoylés de l'ac. phényl-glycocolle-ortho-carboxylique sont convertis en dérivés indoxylés par l'action des terres alcalines, du Na, des alcoolates alcalins, de NH^3, de sol. chaudes de Na^2CO^3, et enfin par l'action de l'ac. sulfurique (il y a sulfonation simultanée dans ce dernier cas).

Ex. I : On chauffe 5 h. à l'ébullition, 15 p. anhydride acétique, 3 p. éther diéthyl de l'ac. phénylglycocolle *o.*-carboxylique, 1 p. acétate de sodium sec. On distille l'excès d'anhydride, verse la masse dans sol. diluée et refroidie de soude. Le composé acétylé se sépare en une masse brun clair.

Ex. II : *Conversion en indoxyl et indigo.* — On fait bouillir une demi-heure à reflux, 1 p. du dérivé acétylé dans 50 p. de sol. aqu. d'ammoniaque à 22 % NH^3. On recueille l'ammoniaque qui se dégage. Après refroidissement on dilue avec de l'eau et ajoute 2 p. de sol. de soude caustique (20 % NaOH) puis fait barboter un courant d'air, l'indigo formé par oxydation de l'indoxyle, se précipite.

Procédé et appareil pour la concentration et la cristallisation de la saccharose et autres liquides cristallisables [*J. et C. Mc. Neil*] (E. P. 23598, 27 nov. 1899, 24 nov. 1900).

Agents réducteurs pour les négatifs photographiques [*Soc. A. Lumière et ses fils*] (E. P. 470, 8 janv.-3 nov. 1900).

Les solutions de sels de peroxydes (sulfate de cérium, ou sels de titane) réduisent les images photographiques sans présenter les inconvénients des sels ferriques.

Perfectionn. à la production du celluloïd [*Meister*] E. P. 25434, 22 déc. 1899, 10 nov. 1900).

On substitue la totalité ou une partie du camphre par des composés aromatiques de formule générale $C^6H^5SO^2A$ où A représente les radicaux des composés suivants : CH^3OH, C^2H^5OH, glycérine, phénol, etc., NH^2, NR^2 (où R = H, CH^3, C^2H^5, $CH^2CO^2C^2H^5$, $CH^2C^6H^5$, etc.),

Procédé de réduction des composés nitrés et azoïques [*C. F. Bœhringer*] (E. P. 19879, 6 nov. 1900-26 janv. 1901.) Voy. B. F. 302587, *R. G. M. C.*, **5**, p. 92.

Préparation d'éthers neutres de l'acide acétylphénylglycine ortho-carboxylé [*Bayer*] (E. P. 6628, 9 avr. 1900-26 janv. 1901).

L'éthérification de l'acétylphénylglycline orthocarboxylé a lieu sans dédoublement du groupe acétyl, si l'on opère à une température inférieure à 50° et distille l'excès d'alcool dans le vide.

Ex : On mélange 1 p. d'acétylphénylglycine, orthocarboxylée avec 3 p. d'alcool éthylique saturé d'ac. chlorhydrique gazeux. On abandonne huit jours, en agitant à l'occasion. On verse alors la masse sur de l'eau glacée ; l'éther neutre se sépare sous forme d'huile épaisse qui ne tarde pas à cristalliser.

On peut aussi isoler l'éther neutre de l'acétylphénylglycine-*o*-carboxy, en distillant l'alcool en excès dans le vide à température aussi basse que possible.

Ce procédé est un perfectionnement des procédés du B. F. 280041, et add. (*R. G. M. C.*, **4**, p. 78).

ORGANIQUES. — **Fabrication continue de l'acide acétique** [*P. Bœssneck*] (E. P. 25077, 18 déc. 1899-18 déc. 1900).

Digitized by Google

MATIÈRES COLORANTES.

DIVERS. — **Fabrication de produits de transformation des mat. col. dérivées du goudron de houille** [*Meister*] (E. P. 1760, 27 janv.-22 déc. 1900).

Brevet pour la production du *solidogène*. Voy. B. F. 296975, *R. G. M. C.*, **4**, p. 298 et 315 et échantillons carte n° IX, oct. 1900.

Production de matières colorantes alcoylées de la série de l'acridine [*Ind.-Chim.*] (E. P. 8872, 14 mai-6 oct. 1900). Voy. B. F. 299064, *R. G. M. C.*, **4**, p. 396.

Nouveaux colorants jaune-orangé de la série de la naphtacridine [*Act. Gesell.*] (E. P. 1820, 29 janv.-17 nov. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 238, B. F. 296628.

Mat. col. acides violet-bleu de la série de l'o-tolyldiphénylméthane [*Meister*] (E. P. 1761, 27 janv.-24 nov. 1900). Voy. B. F. 296744, *R. G. M. C.*, **4**, p. 236.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Fabrication d'un colorant noir direct pour le coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 7076, 17 avr. 1900-26 janv. 1901). Voy. add. du 2 mai 1900 au B. F. 299721, *R. G. M. C.*, **4** p. 394.

Production d'une matière colorante noire soufrée [*Act. Gesell.*] (E. P. 7075, 17 avr. 1900-26 1901). Voy. B. F. 299791, *R. G. M. C.*, **4**, p. 395.

Préparation d'une matière colorante noire teignant directement le coton [*Act. Gesell.*, (E. P. 7074, 17 avr. 1901-26 janv. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 395, B. F. 299700.

Production d'une matière colorante noire résistant aux acides [*Stolaroff*] (E. P. 2195, 3 févr. 1900-26 janv. 1900). Voy. B. F. 296810, *R. G. M. C.*, **4** p. 237.

Préparation de nouveaux composés aromatiques et des matières colorantes qui en dérivent [*Badische*] (E. P. 5040, 16 mars 1900-1er janv. 1901.

On part du dinitrodichlorobenzène **1 : 3 : 4 : 6**, sur lequel on fait réagir successivement deux molécules différentes d'*o*.- oú de *p*.-aminophénol ou de leurs dérivés sulfonés ou carboxylés.

L'ortho-aminophénol ne peut réagir qu'avec le premier atome de chlore; l'*o*.-aminophénol-*p*.-sulfo n'entre pas du tout en réaction.

On peut aussi remplacer le deuxième atome de chlore par de l'ammoniaque (en sol. alcoolique sous pression).

Par fusion des dérivés ainsi obtenus : dinitrodihydroxydiphénylmétaphénylènediamines et dinitroaminohydroxydiphénylamines avec du soufre et un sulfure alcalin à 140-160° C, on obtient des colorants teignant le coton non mordancé en nuances noires solides.

Les nuances des colorants formés en partant de l'orthoaminophénol sont plus brunes que celles des colorants correspondants au paraminophénol.

AZOÏQUES. — **Préparation d'un colorant azoïque violet-noir pour laine** [*Meister*] (E. P. 2772, 12 fév. 1900-12 janv. 1901).

La combinaison du diazo de l'*o*-nitro-*o*-amino-*p*-sulfo-phénol avec le β-naphtol fournit un colorant d'un grand pouvoir tinctorial et d'un bon unisson, teignant la laine en violet foncé que les sels de chrome convertissent en nuance noire très solide à l'eau, aux acides et alcalis, à la lumière, au frottement et au soufrage.

Les isomères de ce nitroaminophénolsulfo et les ac. β-naphtolsulfonique donne des produits sans grande valeur.

Ex. : On dissout 3 k. 84 nitroaminophénolsulfonate de sodium dans 100 l. d'eau et 3 k. 3 d'ac. HCl 30° Bé et diazote à 10-15°. La sol. diazoïque jaune est versée dans une sol. froide de 2 k. 20 β-naphtol dans 50 l. d'eau, 0 k. 7 de soude caustique et 3 k. 30 de soude Solway.

Nouvelles mat. col. azoïques teignant directement le coton [*Bayer*] (E. P. 2683, 10 fév.-22 déc. 1900). Voy. B. F. 296993, *R. G. M. C.*, **4**, p. 237).

Production de mat. col. azoïques dérivant de l'acide disulfonique du β_1-β_2 aminonaphtol [*Cassella*] (E. P. 3208, 17 févr.-22 déc. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 298, B. F. 297337

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes trisazoïques bleues [*Bayer*] (E. P. 3673, 24 fév.-22 déc. 1900). Voy. B. F. 297506, *R. G. M. C.*, **4**, p. 299.

Production de nouveaux produits intermédiaires et de mat. col. azoïques dérivées, leur emploi dans la teinture et leur traitement sur la fibre [*Badische*] (E. P. 13664, 30 juill. 1900-5 janv. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 61, B. F. 303184.

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de nouveaux produits pour la préparation de ces colorants [*Bayer*] (E. P. 3615, 23 fév.-22 déc. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 22, B. F. 297367.

Production de nouvelles mat. col. azoïques au moyen de nitro-*m*.-phénylènediamine-sulfo [*Badische*] (E. P. 1227, 19 janv.-10 nov. 1900). Voy. B. F. 295948, *R. G. M. C.*, **4**, p. 237.

Production de colorants azoïques et de laques rouges au moyen de ces colorants [*Badische*] (E. P. 25511, 23 déc. 1899-10 nov. 1900; et E. P. 2784, 12 fév. 1900-12 janv. 1901).

Ces deux brevets sont compris dans le B. F. 297330, *R. G. M. C.*, **4**, p. 298.

Préparation de colorants monoazoïques dérivés des périaminonaphtoldisulfo [*Cassella*] (E. P. 4677, 12 mars 1900-19 janv. 1901).

On diazote 15 k. 8 *p*-nitro- (ou sulfo) *o*-aminophénol à 10° et verse le diazoïque dans une sol. de 32 k. d'aminonaphtol **1 : 8** disulfo **2 : 4** maintenue alcaline avec du Na^2CO^3. La solution bleue est chauffée à 60°, puis précipitée avec du sel ordinaire et 20 k. chlorure de potassium. La couleur teint la laine sur les ac. en bordeau qui vire au bleu rougeâtre à bleu foncé par l'action des sels de cuivre, et les nuances ainsi traitées sont très solides à la lumière.

Digitized by Google

Production de matières colorantes bleues trisazoïques [*Bayer*] (E. P. 7292, 19 avr. 1900-9 févr. 1901). Voy. B. F. 299270, *R. G. M. C.*, **4**, p. 393.

INDIGO. — **Production de composés de leuco-indigo stables** [*Badische*] (E. P. 23396, 23 nov. 1899-13 oct. 1900). Voy. B. F. 294183, *R. G. M. C.*, **4**, p. 239.

Transformation de l'indigo cristallisé en indigo bleu facilement réductible sous forme d'une poudre ou d'une pâte [*Geigy*] (E. P. 1295, 20 janv.-24 nov. 1900). Voy. B. F. 295175, *R. G. M. C.*, **4**, p. 239.

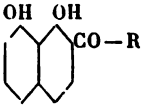
Colorants indigotiques et produits intermédiaires servant à leur préparation [*Badische*] (E. P. 23123, 20 nov.1899-20 nov. 1900). Voy. B. F. 295815, *R. G. M. C.*, **4**, p. 239.

Préparation d'une pâte fluide d'indigo qui ne dépose pas [*Badische*] (E. P. 889, 15 janv. 1900-15 déc. 1900). Voy. B. F. 296725, *R. G. M. C.*, **4**, p. 299.

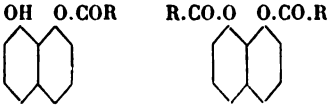
NAPHTALÈNE. — **Production de nouvelles matières colorantes teignant sur mordants** [*M. Lanye*] E. P. 21970, 4 déc. 1900-26 janv. 1901).

Par l'introduction de radicaux d'ac. carboxylés dans le noyau du péri-dihydroxynaphtalène (*Ann.*, **247**, p. 358), on obtient des composés cétoniques qui, comme les alizarines, possèdent la propriété de teindre les fibres imprégnés de mordants d'aluminium ou de fer.

Ces nouveaux colorants, dont la formule probable est :



se préparent : 1° en chauffant le dihydroxynaphtalène 1 : 8 avec les anhydrides des ac. carboxyliques en présence de $ZnCl^2$, $SnCl^4$, $FeCl^3$, $AlCl^3$, H^2SO^4, etc. ; 2° par l'action des chlorures ou bromures de ces acides ; 3° par l'emploi des trichlorures ou bromures correspondants : R. C. Cl^3 ; 4° en chauffant avec les agents condensants précédents les dérivés acylés :



Procédé I : On chauffe 60 k. dihydroxynaphtalène 1 : 8, 100 k. ac. acétique 39 k. anhydride acétique et 80 k. $ZnCl^2$ jusqu'à disparition de la dihydroxynaphtalène. Le produit purifié forme des aiguilles jaunâtres fondant à 101° ; il donne des nuances jaunes sur mordants d'aluminium.

La dioxybenzonaphtone teint les fibres mordancées avec l'alumine en nuances orangées brillantes.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de dérivés halogénés des monoamino-sulfoanthraquinones et matières colorantes qui en dérivent** [*Badische*] (E. P. 5459, 22 mars 1900 1er févr. 1901.) Voy. B. F. 298819, *R. G. M. C.*, **5** p. 100.

Nouveaux colorants de la série de l'anthracène [*Badische*] (E. F. 25080, 18 déc. 1899-20 oct. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 238. B. F. 294887.

Matières colorantes bleues de la série des anthraquinones teignant sur mordant [*Meister*] (E. P. 24954, 15 déc. 1899-24 nov. 1900). Voy. B. F. 295404, *R. G. M. C.*, **4**, p. 238.

Préparation de nouveaux colorants en partant des dérivés des diaminoanthraquinones [*Bayer*] (E. P. 23637, 27 nov. 1899-10 nov. 1900 et E. P. 23968, 1er déc. 1892-20 oct. 1900).

Ces deux brevets sont compris dans le B. F. 294830, *R. G. M. C.*, **4**, p. 238.

Colorants bruns soufrés pour coton [*Cassella*] (E. P. 25754, 30 déc. 1899-10 nov. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 237, B. F. 295593.

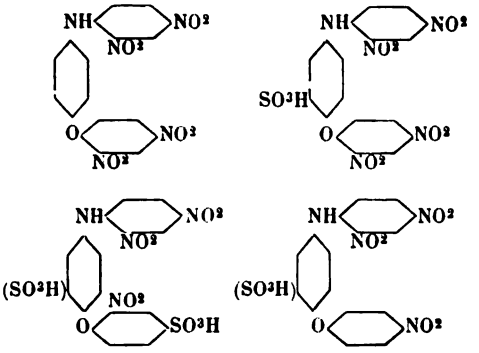
Colorant noir au moyen d'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtalène [*Badische*] (E. P. 890, 15 janv.-17 nov. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 238, B. F. 296786.

Colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*] (E. P. 2531, 8 fév. 1900-1er déc. 1900). Voy. B. F. 296988, *R. G. M. C.*, **4**, p. 237.

Matière colorante contenant du soufre et dérivés de l'indazol servant à leur préparation [*Cassella*] (E. P. 23657, 27 nov. 1899-24 nov. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 236, B. F. 294324.

Production de colorants noirs directs pour coton et produits intermédiaires [*Badische*] (E. P. 25288, 20 déc. 1899-24 nov. 1900).

Fusion avec $Na^2S + S$ des composés :



formés par condensation de *p.*-aminophénol ordinaire ou sulfoné avec 2 mol. de dinitrochlorobenzène ou 1 mol. de dinitrochlorobenzène et 1 mol. de nitrochlorobenzène et 1 mol. de nitrosulfochlorobenzène en présence d'alcali. Les teintures des colorants sont noir verdâtre et deviennent noir bleuâtre par les bichromates en présence d'ac. sulfurique.

Ce brevet comprend le B. F. 294491 (*R. G. M. C.*, **4**, p. 236) mais est plus étendu.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Production de dessins blancs sur tissus de soie, bleu d'indigo [*Badische*] (E. P. 2689, 10 févr.-8 déc. 1900). Voy. B. F. 297369, *R. G. M. C.*, **4**, p. 321.

Digitized by Google

Procédé pour la production de fonds sur coton avec des couleurs azoïques solubles et insolubles, sous addition d'un savon résineux [*Geigy*] (E. P. 25618, 28 déc. 1899-24 nov. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 272, B. F. 295704.

Perfectionn. à l'obtention de dessins blancs ou colorés sur tissus de soie et de laine teints en indigo [*Badische*] (E. P. 14229, 8 août-22 déc. 1900).

On obtient des enlevages blancs ou colorés de grande pureté sur tissus de soie ou de laine en ajoutant au procédé ordinaire deux opérations : 1° après l'impression de la couleur d'enluminure au chromate, on donne un court vaporisage, puis 2° on soumet à l'action d'un bain décolorant d'ac. sulfureux, d'eau oxygénée ou de percarbonate de potassium.

Pour les enlevages colorés, on emploie des couleurs qui résistent à ce traitement par ex. : écarlate d'induline, azoflavine 3 extra, azoflavine 3R, rhodamine extra, et bleu méthylène BGN et B. En mélangeant ces couleurs, on obtient les autres nuances.

Ex. I et III : *Blanc et rouge sur laine teinte en indigo.* — Couleurs d'impression :

Blanc.

350 p. sol. adraganthe 6 %.
400 p. sol. gomme (1 : 1).
125 p. eau.
300 p. bichromate de sodium (poudre).

Rouge.

300 p. sol. adraganthe 6 %.
300 p. sol. gomme (1 : 1).
610 p. eau.
60 p. induline écarlate.
300 p. bichromate de sodium pulvérisé.

On vaporise 5 minutes au Mather-Platt puis passe 20 secondes à 55-57° C., dans un bain contenant 50 gr. d'ac. oxalique, 50 gr. d'ac. sulfurique (95 % H^2SO^4), 500 p. d'eau, et 15 p. sol. d'ammoniaque (20 % NH^3) Puis on lave et sèche.

Ex. II : *Enlevage rouge sur soie bleu d'indigo.* — Couleur d'impression : 600 p. sol. adraganthe 6 %, 610 p. d'eau, 60 p. écarlate d'induline, 300 p. bichromate de sodium (poudre). On finit comme dans l'ex. précédent.

Procédé d'enlevage au moyen d'hydrosulfites [*Badische*] (E. P. 3288, 19 fév. 1900-12 janv. 1901). Voy. B. F. 299370, *R. G. M. C.*, **4** p. 321.

Procédé de teinture avec les colorants sulfurés [*Meister*] (E. P. 24455, 8 déc. 1899-10 nov. 1900). B. F. 295589.

On dissout 4 k. du colorant sulfuré (Noir immédiat, katigène, Vidal ou solide de Clayton) dans 60 l. de sol d'hydrosulfite à 13°B à 50-60°C. La solution brun jaunâtre obtenue est diluée à 2000 l. avec de l'eau froide. On opère comme avec une cuve d'indigo. On peu d'ailleurs ajouter de l'indigo dans la cuve, en mélange avec le noir.

Voy. aussi B. F. 299733, *R. G. M. C.*, **4**, p. 402.

Application des produits de l'alizarine pour la teinture directe des fibres végétales [*Meister*] (E. P. 4115, 3 mars 1900-26 janv. 1901).

L'emploi de tartrates, acétates, lactates ou formiates de métaux du groupe du fer (Al, Cr, Fe) pour la teinture des couleurs d'alizarine en un seul bain n'a pas donné complète satisfaction. Les auteurs proposent d'employer un mélange équimoléculaire de sels métalliques (d'ac. minéraux), de couleur en poudre et de sulfite, pyrosulfite ou bisulfite alcalin. Ce mélange solide se conserve très bien.

Ex. I : On mélange bien 666 p. de sulfate d'aluminium, 624 p. de bisulfite de sodium (64 %, SO^2), 400 p. d'alizarine n° 1 (100 %), 8 à 10 k. de ce mélange suffisent pour teindre 100 k. de coton huilé en rouge d'Andrinople.

Ex. II : 1000 p. alizarine n° 1 (100 %), 1335 p. sulfate d'alumine, 1200 p. pyrosulfite de sodium, 465 p. de sel de Glauber calciné.

Ex. III : *Pour teindre 100 k. de filés en rouge turc.* — *a*) Les filés sont huilés et extraits de la manière ordinaire, puis on les introduit dans un bain monté avec : 2000 lit. d'eau, 50 lit. de bisulfite d'aluminium 12°B., 10 k. d'alizarine n° 1 (20 %) et 3 lit. de sol. d'acétate de chaux 18°B. On manipule à froid 1/4 à 1/2 h., porte à l'ébullition en 1 h., puis maintient au bouillon 1 h. On rince, vaporise et savonne.

b) On prépare les filés avec le sulforicinoléate d'ammoniaque comme d'habitude pour le nouveau rouge, sèche et finit comme précédemment.

d) Dans l'ex. *a*, on emploie 8 k. 4 du produit préparé dans l'ex. I. à la place du bisulfite d'aluminium et de l'alizarine.

Ex. IV : *Lilas sur 100 k. filés.* — On teint comme dans Ex. III, *a* : 2000 lit. d'eau, 1 k. 4 de sulfate de fer, 3 k. 25 de bisulfite de sodium, 3 k. acétate de chaux, 10 k alizarine n° 1 (20 %).

Ex. V : Comme précédemment, on prépare les filés à l'huile, puis teint dans le bain suivant : 2000 lit. d'eau, 1 k. 4 sulfate de chrome, 4 k. 7 bisulfite de sodium, 5 k. bleu d'alizarine S. B.

Perfectionn. à l'impression de la soie écrue [*Badische*] (E. P. 4534, 9 mars 1900-9 févr. 1901).

On imprime la soie écrue ou les mélanges textiles qui en renferment avec des lessives de soude caustique épaissies, puis sèche et lave ; ce qui produit un dégommage local accompagné de beaux effets lustrés. La couleur d'impression peut contenir des colorants qui résistent au traitement ; et il est avantageux d'ajouter du glucose ou de la glycérine qui préservent la fibre (E. P. 5469[99], *R. G. M. C.*, **4**, p. 367). On peut aussi utiliser le même principe par la méthode des réserves.

Ex. I : On mélange 100 p. de British gum, 700 p. de soude caustique (contenant environ 35 % NaOH). On dissout, d'autre part : 300 p. de glucose dans 100 p. d'eau en chauffant au b.-m., et après refroidissement, on ajoute cette solution à la sol. alcaline précédente et ajoute de l'eau pour faire 1200 p.

On imprime sur la soie teinte ou non ; sèche à température modérée, rince à l'eau ordinaire ou acidulée.

Ex. II : 200 p. British gum, 400 p. eau chaude, et à froid on ajoute 400 p. lessive de soude caustique (35 % NaOH). On opère comme dans l'ex. précédent.

Ex. III et IV : Pour obtenir des effets gris et gris bleu sur fonds blancs on ajoute du noir d'anthraquinone et de l'indigo à la couleur d'impression.

Perfectionn. au blanchiment des substances textiles végétales [*Cross et Parkes*] (E. P. 25076, 18 déc. 1899-3 nov. 1900).

Ce procédé, applicable aux fibres de coton et de lin, réduit la quantité de liqueur nécessaire à un

Digitized by Google

minimum et remplace, pour ainsi dire, le bouillon par un vaporisage.

On passe le tissu dans une solution de 1 à 2 % de soude caustique, dont on augmente la viscosité par addition de silicate de soude et d'émulsion d'huile dans une solution de savon. Par ex. : 1 k. 75 de savon, 14 k. de silicate de soude (Na^2O, $3SiO^2$ et contenant 30 % SiO^2), 1 k. 5 de soude caustique NaOH, 1 k. 75 huile minérale, et on ajoute de l'eau pour faire 100 lit. ou 150 lit., selon la marchandise à traiter. Pour faciliter la pénétration de cette solution visqueuse, le tissu est vaporisé sous pression ordinaire puis on l'enroule sur un rouleau.

On expose ce rouleau à l'action de vapeur *sèche* sous faible pression (4 livres par pouce carré); ensuite on fait bouillir sous pression, dans la même chambre avec une sol. alcaline faible, par ex. un silicate alcalin, puis on lave. Toutes ces opérations doivent se passer à l'abri de l'air; et on peut, à cet effet, employer l'appareil breveté par W. Mather (E. P. 16730, *R. G. M. C.*, **5**, p. 20).

Après ce traitement, les tissus de lin sont prêts pour les premières opérations du blanchiment; ceux de coton n'ont plus qu'à être soumis à l'action des chlorures décolorants, acidulés et lavés.

On modifie les dispositions des appareils pour les filés et les chaines.

Pots d'étirage pour le blanchiment et la teinture [*H. Honegger*] (E. P. 7214, 17 nov. 1900). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 27, B. F. 299776.

Traitement de la laine, de la soie et autres fibres analogues [*Henry*] (E. P. 20092, 6 oct. 1899-6 oct. 1900).

On traite la soie par une sol. de 1 % de fulmicoton dans l'éther, l'alcool méthylique, etc., ou de tétracétate de cellulose dans la nitrobenzène, puis sèche. Ce traitement rend la soie plus hygiénique, en permettant de maintenir le corps à une température plus uniforme que la soie ordinaire.

Fabrication de soie artificielle [*A. Petit*] (E. P. 15343, 29 août.-13 oct. 1900).

On obtiendrait une soie artificielle peu imflammable en partant du mélange : 100 k. nitrocellulose sèche, 7 k. sol. de caoutchouc, 5 k. de chlorure d'étain; et une quantité suffisante de benzène pour pouvoir travailler et filer cette mixture.

Perfectionn. aux machines à sérancer le lin et autres fibres [*J. V. Eves*] (E. P. 17437, 29 août 1899-29 nov. 1900).

Perfectionn. aux appareils pour l'impression du linoléum [*Ostlere et Cooper*] (E. P. 25052, 18 déc. 1899-29 déc. 1900).

Perfectionn. relatifs au tissage et au blanchiment des filés [*J. H. Lees-Milne*] (E. P. 22583, 13 nov. 1899-13 oct. 1900).

Pour préserver les cannettes qui doivent servir au blanchiment des filés et maintenir le passage libre de la liqueur décolorante on emploie des tubes métalliques perforés, disposés sur les broches des mull-jennys.

Procédé pour la production de nuances grand teint à l'aide de colorants soufrés [*Cassella*] (E. P. 1977, 31 janv. 1900-31 janv. 1901. Voy. B. F. 296885, *R. G. M. C.*, **4**, p. 319.

Appareil perfectionné pour la teinture, le blanchiment ou d'autres traitements de bobines de filés [*Major et Wood*] (E. P. 1272, 20 janv. 1900-19 janv. 1901). Voy. B. F. 303667, *R. G. M. C.*, **5**, p. 91.

Machines à merceriser, laver et sécher les filés [*J. Dolder*] (E. P. 2699, 10 fév.-4 août 1900). Voy. B. F. 298192, *R. G. M. C.*, **5**, p. 94.

Procédé pour lainer mécaniquement les tissus de velours [*Cleff, Schmall et Langen*] (E. P. 4858, 14 mars 1900-19 janv. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 93, B. F. 298124.

Perfectionn. à la teinture, au blanchiment et autres traitements des cannettes de filés [*J. Major et J. Wood*] (E. P. 509, 9 janv.-22 déc. 1900). Voy. B. F. 302887, *R. G. M. C.*, **5**, p. 91.

Machine pour le mercerisage ou autres traitements des écheveaux de filés, sous tension [*L. Schreiner*] (E. P. 2157, 2 févr. 1900-5 janv. 1901).

Le dispositif breveté permet d'augmenter la pression des rouleaux presseurs à l'extérieur des écheveaux en même temps que la tension.

Dans les figures 87 et 88, les rouleaux doubles *a* et *b* supportent les filés, et leur éloignement donne la tension désirée; *c* et *d* sont des rouleaux presseurs.

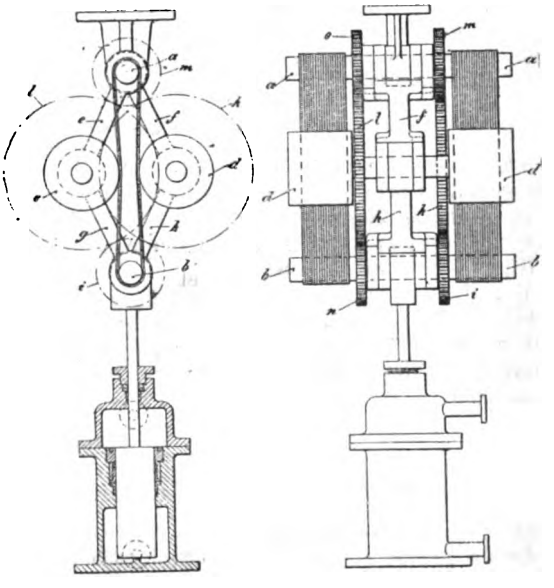


Fig. 87. Fig. 88.

Ces quatre rouleaux sont placés sur un cadre formé des branches *e*, *f*, *g*, *h* montées en pivots. Le support de l'axe du rouleau supérieur est fixe. Le rouleau inférieur *b* se déplace au moyen d'un piston indiqué dans la figure; et son mouvement se communique aux cylindres *c*, *d*. Ces derniers, ainsi que *b* tournent au moyen des roues dentées *i*, *k*, *l*, *n*, qui communiquent par *m*, *o*, au rouleau supérieur *a*. Ce rouleau *a* est relié à un moteur par l'intermédiaire d'une roue dentée placée sur *m*.

Les filés sont imprégnés de liqueur puis disposés sur l'appareil, ou bien l'on peut suspendre de chaque côté de *b* deux réservoirs contenant la liqueur mercerisatrice ou autre.

Digitized by Google

Appareil pour le mercerisage, le dégraissage ou la teinture des filés [*W. Macconel*] (E. P. 1736, 27 janv.-1er déc. 1900).

L'appareil (fig. 89 à 91), comprend les bacs ordinaires *a* pour l'alcali et *b* pour le lavage. Au-dessus de ces bacs, les poutres *c*, *d*, qui supportent les rails *e*, *f*, *g*. Les rails *e* et *g* sont toujours au même niveau, mais *f* est à certains endroits plus élevé qu'à d'autres. Les roues *h*, reposent sur les rails *e*, *g*, et supportent un cadre *i* qu'une chaîne sans fin *j* réunie par *k* fait traverser les différents bacs. En même temps, une deuxième chaîne sans fin *l* fait tourner la roue *m* sur l'arbre *m'* porté par le cadre *i*. Les chaînes communiquent avec un moteur. L'arbre *m'* porte une poulie *o* qui reçoit une courroie passant aussi sur la poulie *p* de l'arbre *q* (fig. 90). Le cadre mobile est formé de deux plaques i^1, i^2 ; l'extrémité de i^2 est tournée de façon à former support pour l'arbre *q*. Un rouleau *r* à friction libre se trouve aussi entre ces deux côtés i^1, i^2, réunis d'autre part par les tiges i^3.

L'arbre *q* supporte le cadre tendeur *s*, formé de

Fig. 89.

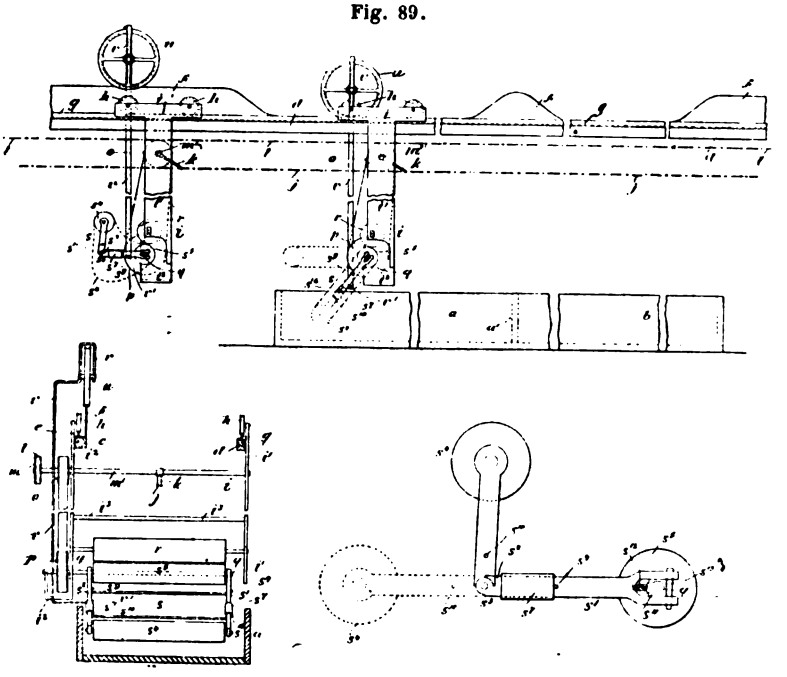


Fig. 90. Fig. 91.

deux barres s^1, s^2 (fig. 89), qui forment charnière dans leur milieu s^3 (fig. 91) et reçoivent à leurs extrémités un rouleau libre s^4, tandis qu'un rouleau supérieur s^5 est fixé sur l'arbre *q*.

Pour charger l'appareil avec les écheveaux, on replie les tiges s^1, s^2 (dessin à gauche dans la figure 89) et les maintient en position à l'aide des manchons s^7 qui s'appuient contre les buttoirs s^9. Après avoir tendu les filés en redressant les tiges s^1, s^2 et glissant les manchons s^7 contre les buttoirs s^{10}, on met les chaînes en mouvement. Quand la roue *u* arrive à la première ondulation du rail *f*, la tige *v* descend et le cylindre s^4 plonge dans la liqueur de la cuve *a*. Quand le cadre arrive à la partition a^1 des cuves, la roue *u*, et par suite, la tige *v* sont levées par l'ondulation du rail *f*. Le système est de même redescendu dans le bac de lavage. Après avoir de nouveau courbé les tiges s^1, s^2, on déplace les filés. Pendant que le système voyage, le rouleau s^5 est lui-même mis en rotation et entraîne la rotation des rouleaux tendeurs et presseur s^4 et *r*.

Appareil perfectionné pour la production de fils ou de fibres textiles artificiels [*C. A. Granquist*] (E. P. 23729, 28 nov. 1899-14 avr. 1900).

Cet appareil convient à la production de soie artificielle au moyen des solutions de nitrocellulose, de cellulose ou de gélatine. La figure 92 représente l'ensemble de l'appareil. La solution arrive dans le tube *a* relié à un tuyau transversal, formant deux cônes creux *b*, *b*, placés horizontalement ; ces cônes *b*, *b*, sont fermés à leurs extrémités, mais se terminent par les ouvertures latérales *c*, *c*, par où s'écoule

Fig. 93.

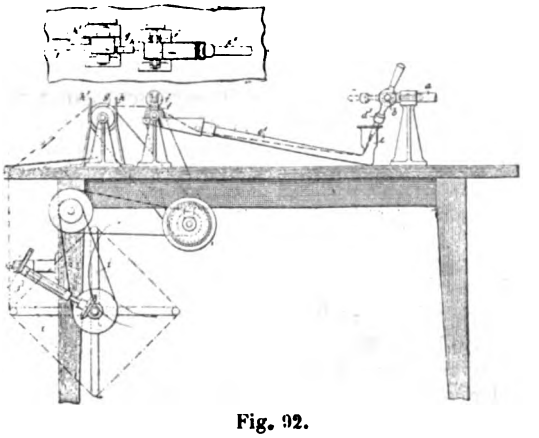


Fig. 92.

la solution. Ces cônes (fig. 93) supportent les bouches *d*, *d'*, dont on peut varier la position au moyen de poignées mobiles autour des cônes ; ce dispositif forme en même temps robinet. Ces bouches *d*, *d*, portent des disques en verres percés de petits trous,

Digitized by Google

par où l'on force la solution. Ces disques sont préparés suivant l'E. P. 9431 de 1897. En face des orifices *d*, *d'*, se trouve un récipient *c* continué par un tube *e*, et qui contiennent un liquide destiné à extraire le dissolvant et à précipiter la substance des fils en une masse visqueuse et plastique. C'est dans cette condition qu'on reçoit les fils entre les rouleaux presseurs *f*, *f*, qui expriment la liqueur adhérente, réduisent le diamètre et augmentent le brillant.

Les fils passent ensuite sur le rouleau *g*, entre les guides *h*, *h*¹, qui n'étant pas vis à vis l'un de l'autre, produisent une légère torsion des fils. Les fils sont ensuite reçus sur le dévidoir amovible *i*, dont les rotations sont enregistrées par l'appareil *j*.

Au départ de la machine, on tire le fil depuis *h* en ligne droite suivant la ligne pointillée 1' et ce n'est que lorsque le filage est bien en train qu'on passe les fils sur *h'*.

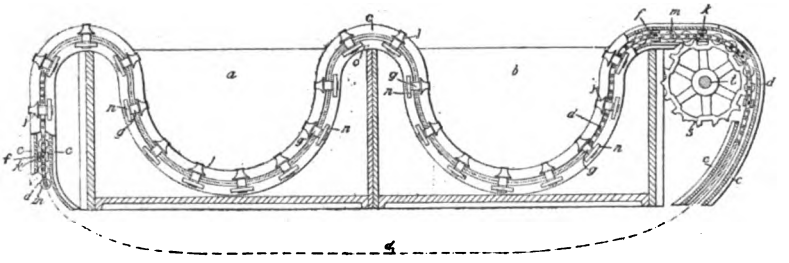
On peut fixer sur les orifices *dd'* des demi-cylindres pour supporter les fibres jusqu'à leur réunion en un fil.

Appareil pour le mercerisage des écheveaux [*D. Crowther*] (E. P. 22095, 4 nov. 1899-6 oct. 1900).

L'appareil (fig. 94 et 95), est formé d'un bac *a* pour le mercerisage et d'un bac *b* pour le lavage. De chaque côté de ces cuves, disposées parallèlement et à des distances convenables, des guides en fer *c* en forme de H laissent passer une chaîne *d*. Les chaînons *e* de cette chaîne sont pourvus de bras latéraux *f* qui supportent les tiges verticales *h* sur lesquelles on dispose les bobines *j*.

Les chaînons *e* sont munis de rouleaux guides *k* qui s'appuient contre les portions latérales des guides *c*. A d'autres chaînons *l*, on a fixé des roulettes *m* qui supportent le poids de la chaîne sur la partie horizontale inférieure des guides *c*. La partie inférieure des tiges *h* est aussi pourvue de roulettes *n* ; et la tige de gauche de la figure reçoit en outre un pignon *p* qui s'engage contre une crémaillère *q*, placée à l'extérieur du guide *c*. Ce dispositif permet de faire tourner la bobine *j* et par suite les filés, et le mouvement se communique à l'autre bobine en

Fig. 94.



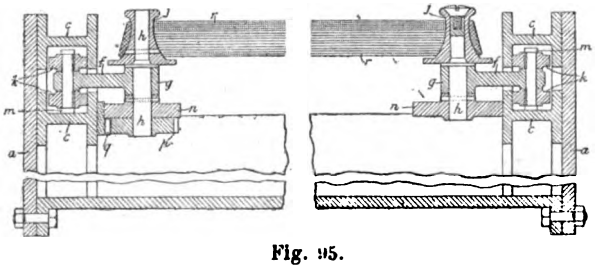


Fig. 95.

même temps que les chaînes voyagent dans les cuves.

Ces chaînes sont mises en mouvement par la roue dentée *t* et la distance des paires de guides *c*, *c*, et par suite des bobines varie de façon à étendre les écheveaux dans les bacs et de permettre de les enlever à la sortie.

Une modification de l'appareil consiste à changer la forme des guides *v* et à les séparer par une traverse *k* pour les consolider contre la tension des écheveaux.

Appareil pour merceriser les tissus de coton sous tension [*F. Cochrane*] (E. P. 21192, 24 oct. 1899-25 août 1900).

L'appareil dont les figures 96 et 97 représentent la vue et le plan comprend les dispositifs nécessaires pour étendre, imprégner et laver le tissu. Le bac *b* contient la solution caustique, il est situé entre les deux parties opposées du bâti *a*. Au-dessus de *b* on monte un tambour *c* recouvert de caoutchouc sur lequel arrive le tissu. On peut aussi remplacer ce tambour par deux disques divergents c^x c^x montés comme les disques tendeurs décrits plus bas.

Le tissu passe ensuite entre les deux rouleaux presseurs d^x (le rouleau inférieur présente des rainures vers les extrémités), puis directement sur l'appareil étendeur formé de deux disques ee^x placés à angles divergents et dont la périphérie peut être recouverte de vulcanite présentant des rainures 1, 2, 3, 4, 5, 6. Sur ces rainures, au-dessus de la lisière du tissu s'appuient des fils métalliques, et comme ces disques sont divergents, le tissu est obligé de s'élargir pendant son passage.

Chaque disque est monté séparément sur un axe *f* en partie fileté, supporté par *g*, *h*, et qui, avec la pièce *i* permettent d'ajuster la distance et la divergence des disques.

Les disques ee^x sont mis en rotation au moyen de cordes ou de bandes sans fin k^x qui passent dans les gorges *l* des disques.

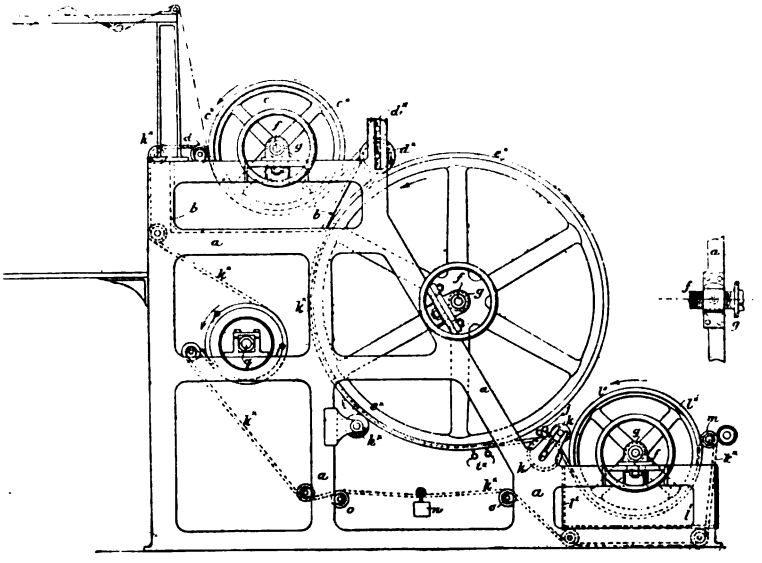
Les cylindres h^x en caoutchouc enlèvent la liqueur caustique qui a pu rester sur la lisière du tissu.

Au moment où le tissu atteint la largeur maximum

Digitized by Google

et avant de quitter les fils sans fin, il passe devant deux paires de tuyaux perforés i^x et j qui amènent un jet d'eau des deux côtés du tissu. Le tissu, après avoir traversé les rouleaux presseurs k, passe dans le bac de lavage l' surmonté de deux disques divergents l^x avec bords en vulcanite à rainures et se trouve maintenu sous tension par les fils sans fin pendant le lavage. Ces fils, après leur passage sur le cylindre m, où l'on reçoit le tissu, sont renvoyés à l'entrée de l'appareil; des poids n, placés entre les rouleaux horizontaux o, permettent d'obtenir une tension régulière de ces fils. Sur leur retour, ces fils, ainsi que la corde ou chaîne k^x passent sur les poulies p montées sur un même arbre q qui, au moyen d'une bande sans fin, met tout l'appareil en mouvement.

Fig. 96.



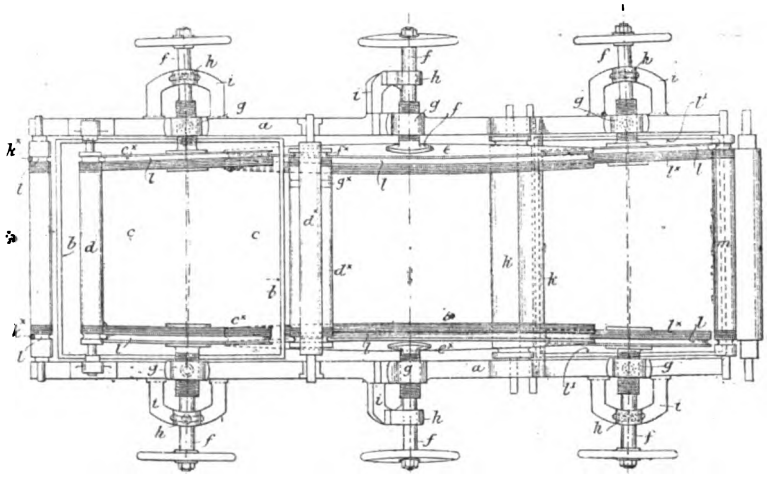


Fig. 97.

Perfectionn. aux pinces des machines à ramer et à étendre les tissus [*W. Whiteley*] (E. P. 18, 1er janv.-3 nov. 1900).

Perfectionn. aux chaînes des machines à étendre, sécher et finir les tissus [*O. Isherwood*] (E. P. 793, 13 janv.-30 juin 1900).

Machines circulaires pour étendre, sécher et finir les tissus et les écheveaux de fils [*O. Isherwood*] (E. P. 1577, 25 janv. 1900-5 janv. 1901).

Ces machines comprennent deux chaînes sans fin formées de pinces simples ou doubles voyageant dans un guide-rail. La figure 98 est une section et de la chaîne A à l'entrée et à la sortie du tissu C de la machine. De chaque côté de la machine, à l'entrée et à la sortie, on emploie les rails D et E pour guider les pinces B des chaînes A. Le rail D est fixé à l'extrémité de F et forme charnière; deux poulies à chaînes GG' et HH' sont placées vis-à-vis de l'entrée et de la sortie, de chaque côté. La poulie H, située à la sortie à l'extrémité des rails E, qui communique avec l'arbre I, commande le mouvement de la chaîne A; les poulies GG'H' servent à guider la chaîne. En regard des ouvertures D'E' à l'entrée et à la sortie, se trouvent les plaques KK' qui ouvrent les pinces pour permettre au tissu d'entrer ou de quitter la machine. Le rail D est muni d'un cadran M qui sert d'indicateur sur lequel on peut lire la longueur exacte des pièces de tissu C passées dans la machine. L'axe N du cadran est en communication avec la vis O et la roue P de la poulie-guide G'.

Digitized by Google

Un levier Q commande un dispositif pour étendre les fils du tissu.

On peut modifier les machines de façon à y passer le tissu deux fois de suite.

De nombreuses modifications sont encore données pour donner aux chaînes un mouvement de va-et-vient (*jugging motion*), pour l'emploi de propulseurs à air; pour passer simultanément deux pièces de tissu; pour l'emploi d'un cylindre sécheur comme support pour les guides et le tissu.

Fig. 100.

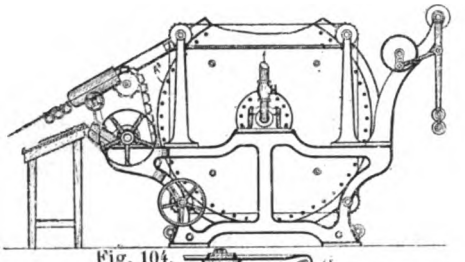


Fig. 104.

Fig. 101.

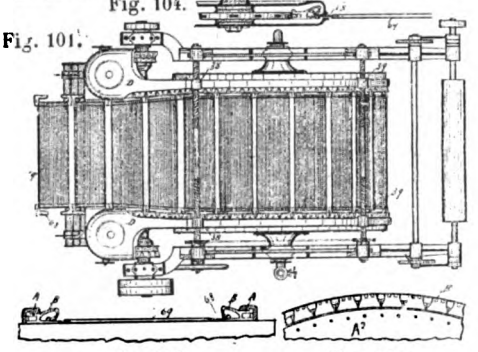


Fig. 102. Fig. 105.

Fig. 106. Fig. 108.

Fig. 107. Fig. 109.

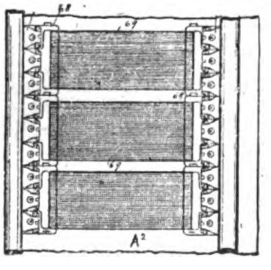
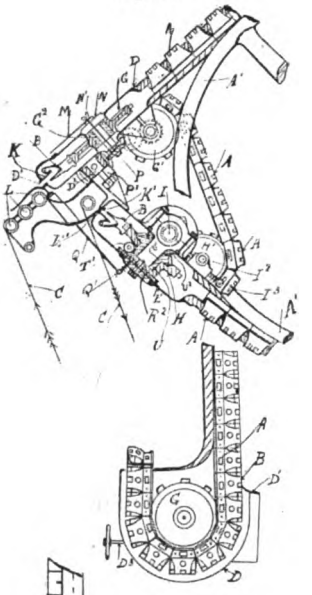


Fig. 103.

Fig. 98.



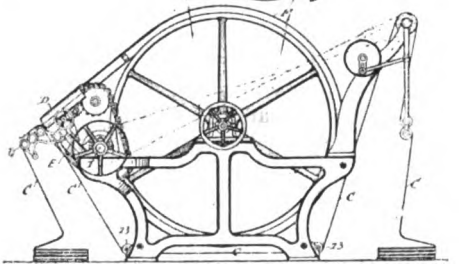


Fig. 99.

Enfin les figures 100, 101, 102, 103 représentent une machine destinée au traitement des écheveaux; elle se compose d'un cylindre A^2 chauffé à la vapeur et muni de pinces mobiles A.

D'autres formes de pinces ou de supports d'écheveaux sont donnés.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Fabrication de thymol [*Dinesman*] (B. F. 306587, 20 déc. 1900-27 mars 1901).

Fabrication des composés organo-métalliques du mercure à partir des phénols disulfonés [*Lumière*] (B. F. 306456, 20 déc. 1900-21 mars 1901).

Oxydation de groupes méthyle d'hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés [*Badische*] (B. F. 306071, 7 déc. 1900-8 mars 1901).

Emploi pour oxyder le toluène, le xylène, nitrotoluène, etc. des oxydes de nickel et de cobalt avec ou sans ac. sulfurique.

Fabrication de phénylglycine *o*-carbonique [*Cie Paris.*] (B. F. 306302, 15 déc. 1900-16 mars 1901).

100 p. *o*-chlorobenzoïque, 48 p. glycocolle sont dissous dans l'eau à l'état de sels alcalins, on évapore à siccité dans le vide et dessèche à 100-120° C. On dissout dans l'eau, ajoute un excès de HCl, le phénylglycine *o*.-carbonique se sépare. On l'isole par le chloroforme, du chlorobenzoïque non transformé.

Digitized by Google

Fabrication de combinaisons de phényldiméthyl pyrazolone et de diméthylaminodiméthylpyrazolone avec de l'ac. camphorique [*Badische*] (B. F. 306246, 13 déc. 1900-15 mars 1901).

Production d'ac. phénylglycine *o.*-**carbonylé** [*Badische*] (B. F. 305909, 3 déc. 1900-2 mars 1901).

137 k. anthranilique, 30 lit. d'eau; neutraliser par 120 k. lessive de soude à 40° B.; ajouter 116 k. chloracétate de soude dans 200 lit. d'eau, maintenir plusieurs jours à 40° C. Essorer le sel acide qui s'est déposé, les eaux mères reposées, ou chauffées laissent déposer de nouvelles quantités de sel acide.

Fabrication d'un anthracène sec, riche en teneur d'anthracène chimiquement pur [*Luyten et Blumer*] (B. F. 306662, 28 déc. 1900-30 mars 1901),

25 p. anthracène brut égoutté sont chauffés avec 35 p. de naphte, à l'ébullition de ce dernier. On laisse refroidir; l'anthracène cristallise, alors que les autres corps restent dissous. On filtre et lave l'anthracène avec un peu de solvant.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Nouvelles matières colorantes azoïques et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants** [*Bayer*] (add. du 8 déc. 1900-12 mars 1901).

Addition des mots: « par l'action du théophogène ou des sulfures de carbone, sur de tels » au § 3° entre les mots : « qui sont préparés... aminonaphtols ».

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Production de dérivés sulfoconjugués du diphénylnaphtylméthane** [*Act.-Gesell.*] (B. F. 306262, 14 déc. 1900-16 mars 1901).

Le dérivé du diphényl-α-naphtylméthane obtenu en condensant la tétraalcoyldiaminobenzophénone avec la méthylphényl-α-naphtylamine, se laisse sulfoner et fournit un violet très intense et très clair, contrairement aux assertions de la D. P. 96402, qui indique des produits sans valeur pratique par sulfonation des dérivés du diphényl-α-naphtylméthane.

Préparation de mat. col. de la série triphénylméthane [*Boehringer*] (B. F. 306167. 26 déc. 1900-20 mars 1901).

Emploi de l'aminophényltartronique $NH^2C^6H^5C(OH)(CO.OH)^2$ comme noyau de couleurs du triphénylméthane. Avec l'aniline, le nitrobenzène et le chlorure de fer, on a la *p.*-fuchsine. Avec l'*o*-toluidine on a la fuchsine, etc.

ACRIDINE. — **Production d'acridines déhydroxylées** [*Man. Lyon.*] (B. F. 306146, 10 déc. 1900-11 mars 1901).

25 k. *p.*-amino-*o*-crésol, 500 lit. d'eau, 200 lit. SO^4H^2 à 66° B, et ajoute, à 15° C; 8 k. formaldéhyde à 38 °/₀. Après condensation, on chauffe au bouillon dans un courant d'eau. Il se dégage NH^3, la coloration devient jaune intense et la déhydroxytoluacridine cristallise. Au lieu de SO^4H^2 on peut prendre HCl.

On arrive ainsi à des oxyacridines; en poussant plus loin l'action des acides sur le tétraaminoditolylméthane les groupes NH^2 sont successivement remplacés par OH; 10 h. à 180-200, et 250 lit., SO^4H^2 à 10 °/₀ sur 1 k., tétraaminoditolylméthane donnent un mélange de dioxydiamino-oxyacridine.

ANTHRACÈNE. — **Colorants de la série de l'anthracène** [*Badische*] (B. F. 305831, 29 nov. 1900-28 fév. 1901).

Les dérivés halogènés des aminoanthraquinones traités par l'ammoniaque donnent des colorants très solides. P. ex. la bromoanilidoanthraquinonesulfo, chauffée, 6 h., à 200° C. avec NH^3 fournit, sur laine chromée, un noir bleu.

Nouvelles mat. col. dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*] (add. du 29 nov. 1900-12 mars 1901).

L'érythroxyanthraquinone-*o.*-sulfonée ou halogènée, se comporte, avec les amines aromatiques, comme la quinizarine, et donne des colorants bleus que l'on rend plus solubles dans l'eau, par sulfonation.

INDIGO. — **Fabrication d'indigo** [*Cie Paris.*] (B. F. 305926, 3 déc. 1900-4 mars 1901).

2 p. *o.*-chlorobenzoïque et 1 p. glycocolle à l'état de sels alcalins sont mélangés avec 1 ou 2 p. NaOH ou KOH et chauffés à 150-250° C à l'abri de l'air, jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue jaune rouge foncé. On refroidit, dissout dans l'eau, sature à froid par CO^2, filtre et oxyde par l'air en chauffant. L'indigo se sépare.

Transformation de leucodérivés indigotiques en bleu d'indigo [*Badische*] (B. F. 305138, 10 déc. 1900-11 mars 1901).

Le soufre, transforme en indigo l'indoxyle, l'ac. indoxylique, le blanc d'indigo, soit en solution neutre ou légèrement alcaline, soit sur la fibre. Ex. 15 k. de laine est mordancée au soufre, en la brassant 1/2 h., à 50-55° C, dans un bain de 30 lit., renfermant 12 k. thiosulfate de sodium, 0 k. 5 d'alun, et 0 k. 5. ac. sulfurique à 66° B. On exprime, rince et entre dans la cuve d'indigo, en y restant une 1/2 h.

En imprimant du soufre et de la lessive de soude, avec un épaississant, vaporisant à sec, acidulant, rinçant on obtient des dessins bleu foncé sur fond clair en passant 1/2 h., en cuve d'indigo de concentration moyenne.

COLORANTS SULFURÉS. — **Fabrication de nuances solides** [*Cie Par.*] (B. F. 305648, 22 nov. 1900-22 févr. 1901).

Les colorants résultant de l'action des sulfures alcalins sur la naphtazine, ou sur son produit intermédiaire forment des laques de nuances différentes avec les différents métaux. Les sels de cuivre fournissent un noir bleu, les sels de cadmium un bleu foncé, les sels de cobalt un noir, les sels de nickel un noir verdâtre.

Productions de produits substitués des colorants sulfurés [*Bayer*] (B. F. 305800, 28 nov. 1900-27 févr. 1901).

On traite les colorants sulfurés en nature ou appliqués sur les filés par le chlorure de benzyl, l'éther diméthylsulfurique, le diméthylbenzylphénylaminine, etc. Ex: Le coton teint avec 10 °/₀ brun katigène au chrome 5G est maintenu 1 h. à 30-

Digitized by Google

40° C., dans un bain renfermant 5 °/₀ chlorure de benzyle et 10 °/₀ soude caustique à 40° B. La nuance brun jaunâtre vire au jaune pur solide à la lessive bouillante.

Les nuances deviennent en général plus vives et augmentent encore de solidité.

Production d'un colorant sulfuré pour le coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 305967, 4 déc. 1900-5 mars 1901).

On chauffe avec du soufre et du sulfure, l'azimidonitrobenzène. La couleur teint le coton en vert-olive.

B. F. 305968. — On fait réagir le chlorodinitrobenzène sur l'aziminonitrobenzène et chauffe le produit de condensation avec du soufre et des sulfures.

Nouvelles mat. color. substantives noires [*Levinstein L*[4]] (B. F. 306358, 18 déc. 1900-20 mars 1901).

On chauffe les nitrobenzène-azo-*o*.-nitrophénol avec du soufre et du sulfure.

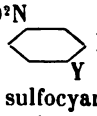
Copie des brevets Vidal et Soc. Saint-Denis.

Production d'un colorant noir pour le coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 306178, 11 déc. 1900-12 mars 1901).

On chauffe, 40 h., à l'ébullition, avec une solution aqueuse de soufre et de sulfure avec 2 mol. **1. 2. 4.** dinitrophénol, et 1 mol. dinitro-oxydiphénylamine.

La couleur teint en bleu noir.

Colorants substantifs bleus et matières premières servant à leur préparation [*Badische*] (B. F. 306569, 24 déc. 1900-27 mars 1901).

1 mol. **1. 3. 4. 6.** dinitrodichlorobenzène et 2 mol. sulfocyanate de potassium, donnent le **1. 3.** dinitro, **4. 6.** disulfocyanobenzène, qui, en présence d'alcool, échange un des groupes sulfoorganiques, avec du *p*.-aminophénol ou son dérivé *o*.-sulfoné ou-*o*.-carboxylé. Les nouveaux corps : 

(X = *p*.-aminophénol ou dérivé, Y = sulfocyanique ou encore, en remplaçant les sulfocyanates par les sulfhydrates ou des xanthogénates, = SH ou $SCSOC^2H^1$), fondus avec du soufre et des sulfures fournissant des matières colorantes très semblables noires ou vert-gris qui oxydées avec de l'alcali, ou vaporisées en présence d'oxygène, passent au bleu indigo vif.

Mat. color. contenant du soufre dérivés de la *m*.-toluylènediamine [*Geigy*] (B. F. 306655, 27 déc. 1900-29 mars 1901).

A 120 k. sulfure de sodium, 40 k. soufre; on ajoute 34 k. *m*.-toluylènediamine, puis 20 k. anhydride-phtalique, et chauffe à 250-300° C., jusqu'à cessation de dégagement gazeux. La couleur soluble dans l'eau teint directement le coton en brun orange, devenant plus jaune par oxydation au chromate. On peut remplacer l'ac. phtalique par l'ac. oxalique.

La *m*.-phénylène ne donne qu'un colorant gris-clair faible. Les acridines, au contraire, forment des bruns, mais moins intenses que ceux dérivés de la *m*.-toluylènediamine.

Mat. color. substantives variant du brun au brun noir [*Allers*] (B. F. 306672, 28 déc. 1900-5 mars 1901).

L'auteur chauffe avec du soufre et du sulfure des substances, comme le cachou, le bois jaune, le sumac, le son, la poudre de bois, etc.

Il y a bientôt trente ans que le cachou de Laval a été découvert : l'auteur du brevet ne paraît pas s'en douter.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — **Perfectionn. apportés dans le blanchiment des matières textiles végétales, lin, chanvre, ramis, jute et coton** [*Gagedois*] (B. F. 306276, 15 déc. 1900-16 mars 1901).

L'auteur remplace chaque exposition sur pré par une oxydation en présence d'une substance adoucissante. Pour 100 p. de textile, on dissout dans la quantité d'eau nécessaire au mouillage :

a) 1/2 à 3 °/₀ de péroxyde alcalin;

b) 1/2 à 4 °/₀ savon blanc ;

c) 2 à 8 °/₀ sel de magnésium, silicate ou carbonate alcalin, ou sel d'aluminium;

d) 4 à 6 °/₀ mat. amylacées, gélatineuses, gommeuses ou résineuses.

Suivant les cas, on n'emploie que l'une ou l'autre de ces substances ou deux à deux à chaud ou à froid. L'action oxydante dure de 4 à 6 heures, on lave ensuite, et laisse quelques heures dans une eau acidulée.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé de teinture de fils en canette** [*Mascheck*] (B. F. 305307).

Le récipient *b* mobile et clos, est en communication avec une pompe à air, par des robinets *m*, *l*, qui per-

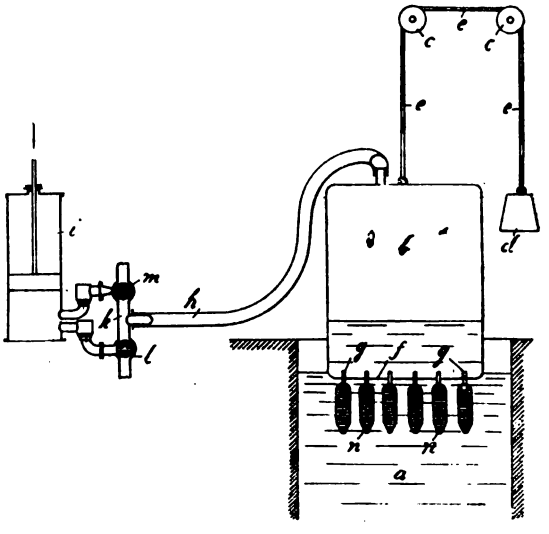


Fig. 110.

mettent d'aspirer ou de refouler l'air à travers les canettes. Le récipient *b* étant mobile peut aller d'une cuve faible sur une cuve plus forte, ce qui pour l'indigo assure une nuance solide.

Digitized by Google

Procédé de teinture, lavage et dessication mécanique des matières fibreuses [*Seelig et Döring*] (B. F. 305861, 30 nov. 1900-1er mars 1901).

Il s'agit de teindre en indigo les rubans de carde. En sortant des pots *b*, ils passent dans la cuve à indigo *d*, sont exprimés en *f* et s'oxydent à l'air

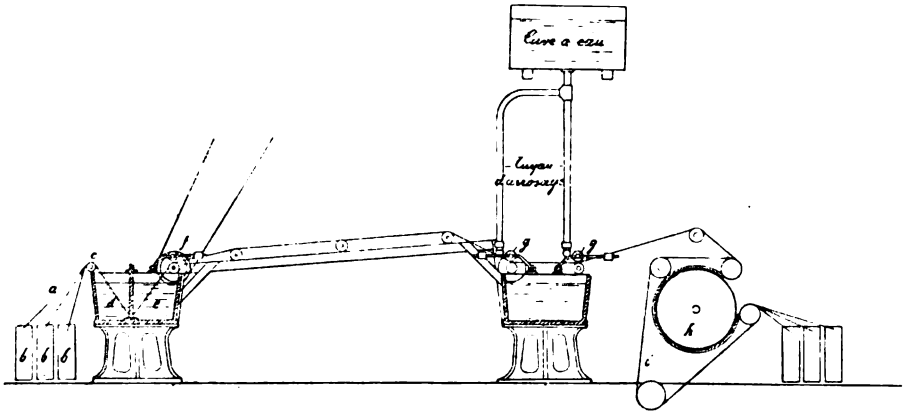


Fig. 111.

avant d'arriver à la cuve de lavage. Après nouvelle expression en *g*, ils sont séchés à l'aide du tambour à vapeur *h*.

Procédé de teinture aux couleurs sulfurées [*Descat*] (add. : du 29 nov. 1900-1er mars 1901 au B. F. 305168).

Emploi des sels de manganèse, de zinc, aluminium et chrome.

MACHINES. — **Perfectionn. dans les machines à teindre** [*Hussong*] (B. F. 305172, 6 nov. 1900-5 févr. 1901).

Le bac est divisé en deux compartiments; l'un, le plus grand renferme les écheveaux, l'autre, renferme deux roues dans une cloison; elles ont pour but de faire circuler régulièrement le bain de teinture. A cet effet, le fond du compartiment est perforé, les trous étant moins nombreux vers la cloi-

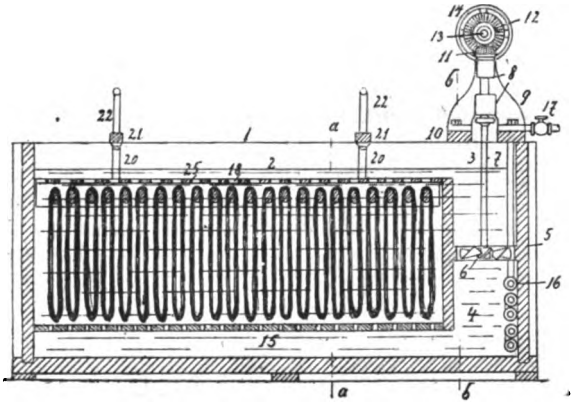


Fig. 112.

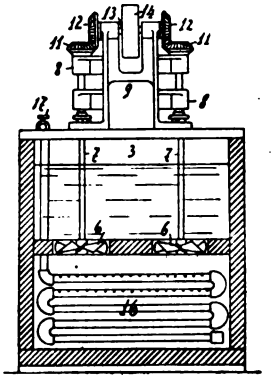


Fig. 114.

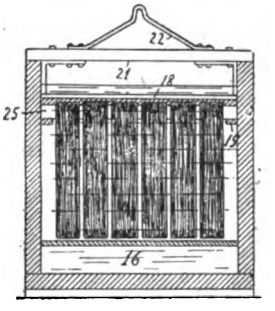


Fig. 113.

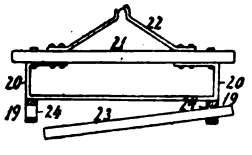


Fig. 115.

son ; le liquide aspiré par les hélices, passe au-dessous de la cloison et s'élève par le compartiment au-dessus des écheveaux.

La figure 115 montre le mode de suspension des barres quadragulaires qui supportent les écheveaux.

Dispositif pour la teinture, l'imprégnation, le blanchiment, le mordançage [*Schirp*] (add. du 31 oct. 1900-4 févr. 1901, B. F. 293892).

Pour renverser la circulation du bain dans chaque cuve, un tuyau *l* débouche sous le fond perforé, et le tuyau de refoulement *f* pivotant peut être amené

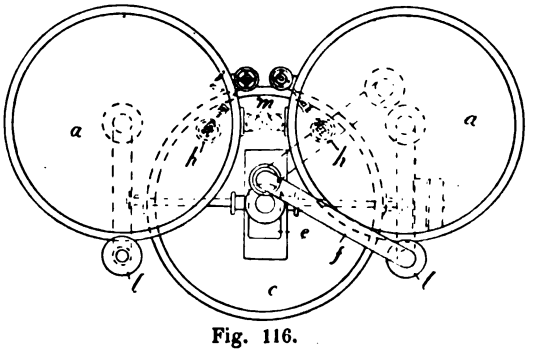


Fig. 116.

au-dessus de la marchandise ou raccordé avec le tuyau *l* (fig. 116, côté droit).

Digitized by Google

Nouveau système d'appareil à air comprimé avec magasins interchangeables pour teindre les textiles à l'état quelconque de préparation [*Lepers*] (add. du 12 déc. 1900-20 mars 1901 au B. F. 301870).

Addition de divers détails de construction.

Calandres à lisser et estamper [*Kleinnewefers Söhne*] (B. F. 306648, 27 déc. 1900-29 mai 1901).

L'enveloppe des deux rouleaux est composée de

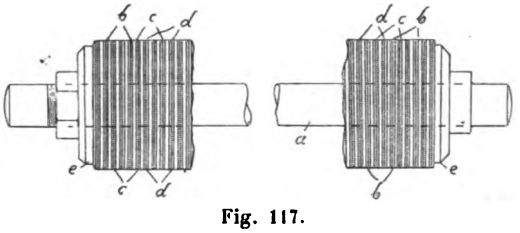


Fig. 117.

disques en papier *b*, en tissu soyeux *c*, en tissu de coton *d*, placés alternativement.

Procédé et dispositif pour teindre et décreuser les fils en écheveaux, bobines et canettes [*Schüle*] (B. F. 301799, 2 juill.-11 oct. 1900).

Le principe consiste à faire baigner la marchandise partiellement dans le bain, et à provoquer le

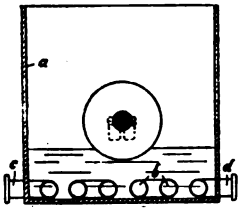


Fig. 118.

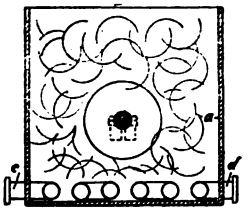


Fig. 119.

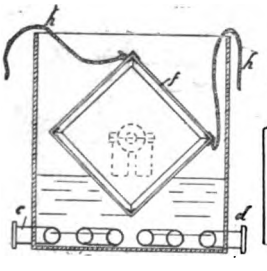


Fig. 120.

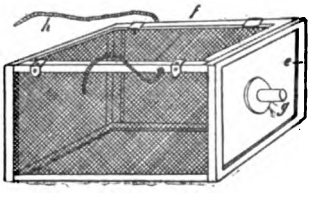


Fig. 121.

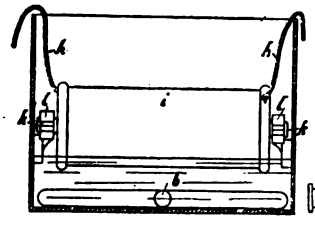


Fig. 122.

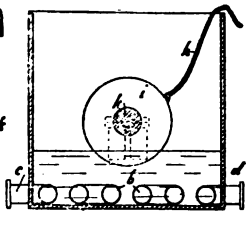


Fig. 123.

débordement de celui-ci par l'addition d'une matière mousseuse comme le savon. Les fils sont ainsi pénétrés de haut en bas, et pour éviter les taches, ils sont soumis à un mouvement de rotation constant, ou de va-et-vient à l'aide des câbles *h-l*. S'il s'agit de bobines, elles reposent par leurs tourillons *k*, dans les coussinets *e* des récipients *a*. Pour les canettes, on les met encore dans un châssis *e* en toile métallique muni de tourillons *g*. Selon les dimensions du récipient on dispose une ou plusieurs bobines encaissées les unes à côté des autres.

Addition du 3 nov. 1900-4 févr. 1901. — Les bobines C sont coulissées sur des tringles en fer *m*

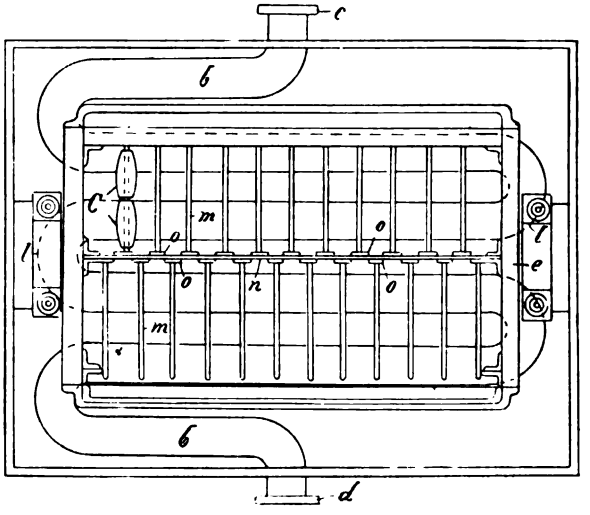


Fig. 124.

facilement amovibles et elles sont maintenues en place par d'autres tringles angulaires placées derrière les tringles qui supportent les tringles *m*.

Dispositif pour sécher et enrouler les fils textiles après teinture [*Seelig, Döring* et *Oppermann*] (B. F. 306688, 29 déc. 1900-30 mars 1901).

Les fils, après s'être séchés autour d'un tambour sécheur et muni d'une toile sans fin *b*, se rendent sur un appareil enrouleur, composé de plusieurs

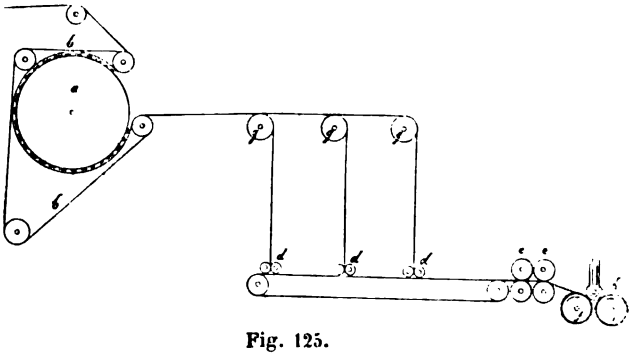


Fig. 125.

rouleaux de guidage *g*, entraîneurs *d* et comprimeur *e*. En *h* est un cylindre enrouleur reposant sur les cylindres cannelés *f* qui le font tourner.

IMPRESSION. — **Impression d'indigo sur laine, soie et coton** [*Badische*] (B. F. 306137, 10 déc. 1900-11 mars 1901).

Les hydrosulfites, en présence de substances alcalines faibles : borax, silicates alcalins, réduisant l'indigo.

Digitized by Google

Ex. :

	Laine.	Soie.	Coton.
Indigo pur poudre..	5 - 50 gr.	5 - 50 gr.	5 - 50 gr.
Hydrosulfite zinc-soude.....	25-150 —	25-150 —	25-150 —
Eau...	170-200 —	170-200 —	170-200 —
Gomme 1/1.....	300-600 —	800-600 —	700-400 —

La laine et la soie avant l'impression sont imprégnées d'une solution de borax à 5 %; le coton de silicate à 6°B.

On vaporise 3' et déverdit sur rouleaux comme d'habitude.

APPRÊTS. — **Procédé pour donner, après la teinture, le craquant de la soie au coton mercerisé** [*Bayer*] (B. F. 306077, 7 déc. 1900-8 mars 1901).

Emploi d'ac. borique seul ou combiné au savon.

Ex. I : 100 k. filés mercerisés, blanchis teints et rincés sont passés 1/2 h. dans un bain de 16 à 20 k. ac. borique; on exprime et fait sécher.

Ex. II : On passe après teinture à chaud ou à froid en savon à 8-10 gr. par lit. on exprime sans laver et passe en acide borique à 8-10 gr. par lit.

Les nuances ne sont pas modifiées.

Nouveau procédé pour donner les derniers apprêts aux tissus [*Bernhein*] (B. F. 306399, 19 déc. 1900-21 mars 1901).

Le tissu est enroulé sur un cylindre perforé fermé à une extrémité et en communication par l'autre avec une pompe à vide.

On peut ainsi sécher le tissu par aspiration, l'air qui passe à travers les mailles, les resserre et rembourre l'étoffe. Pour gommer, on fait tourner le tissu enroulé dans un bain ; après imprégnation, on retire le bain et essore avec le vide. L'étoffe ainsi traitée, sera solide à l'eau, la gomme n'étant pas à la surface, elle ne sera pas rayée, elle ne se rétrécit pas, elle est plus lustrée et plus douce au toucher par suite du rembourrage dû au déplacement des fils par le passage de l'air.

MERCERISAGE. — **Perfectionn. apportés aux machines à merceriser** [*F. et C. Shuman*] (B. F. 305139, 6 nov. 1900-4 févr. 1901).

Machine très compliquée dont la description occuperait quatre pages de la *Revue* et qu'il est impossible de résumer.

Machine à merceriser le tissu de coton [*Decock*] (B. F. 305237, 13 nov. 1900-7 févr. 1901).

Le tissu fixé dans une rame est aspergé en F.F. de soude caustique, et il passe entre deux rouleaux exprimeurs en K; ensuite il peut-être aspergé à nouveau de soude en α-β, et de nouveau exprimé par des rouleaux.

Les rouleaux exprimeurs sont de longueurs diffé-

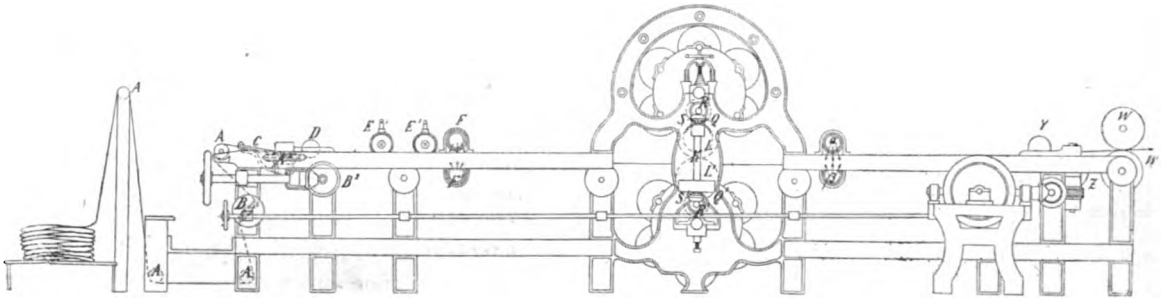


Fig. 126.

rentes, selon la pièce à exprimer, et ils sont supportés en série par deux plateaux superposés.

Procédé de mercerisation du coton [*Simons*] (B. F. 305662, 23 nov. 1900-22 févr. 1901).

Le tissu passe dans un bain de soude et après expression entre des rouleaux, il se rend dans plusieurs récipients remplis d'eau, dont les premiers s'enrichissent en soude. Pendant ces passages, le tissu est progressivement tendu et il est lavé dans le dernier compartiment.

Extraordinaire d'originalité!

Procédé et appareil pour augmenter le brillant des cotons mercerisés [*Andernacher Textilwerk*] (B. F. 306197, 12 déc.-13 mai 1900).

Cette machine contient sept compartiments dont chacun possède huit paires de rouleaux; chaque paire de rouleaux comporte un rouleau A' supporté par deux disques S calés sur l'arbre principal X et un rouleau A disposé à l'extrémité de leviers M' articulés aux couronnes M', qui peuvent être déplacés sur la périphérie des disques S au moyen d'un dispositif approprié.

Par ce mécanisme automatique, les rouleaux s'approchent l'un de l'autre, et par un seul coup de levier on peut donner la tension voulue aux huit paires de rouleaux *en même temps*. Ce mécanisme consiste en une vis sans fin C reliée à la couronne M, et engrenant avec une denture C' du disque S. En tournant la vis C on peut donner toute position voulue à la couronne M par rapport à S et ainsi rapprocher ou écarter les rouleaux AA'. La couronne M, respectivement les rouleaux A, est ensuite maintenue dans la position voulue au moyen d'un cliquet Q qui engage la denture V du disque.

Les compartiments, qui sont complètement entourés d'une conduite de vapeur P, sont indépendants les uns des autres.

Le système entier tourne lentement sur l'axe X, faisant dix tours par minute environ ; en même temps les rouleaux A tournent sur leurs axes, et cela de la manière suivante :

A l'extrémité des rouleaux A est fixée une roue à friction B qui, au moment où elle touche le seg-

Digitized by Google

ment D, fait un mouvement en avant, déplaçant de cette façon l'écheveau de 2 cm. environ.

De cette manière l'écheveau ne reste jamais sur la même place, mais s'avance lentement, ce qui produit un séchage très rapide et très régulier. L'air

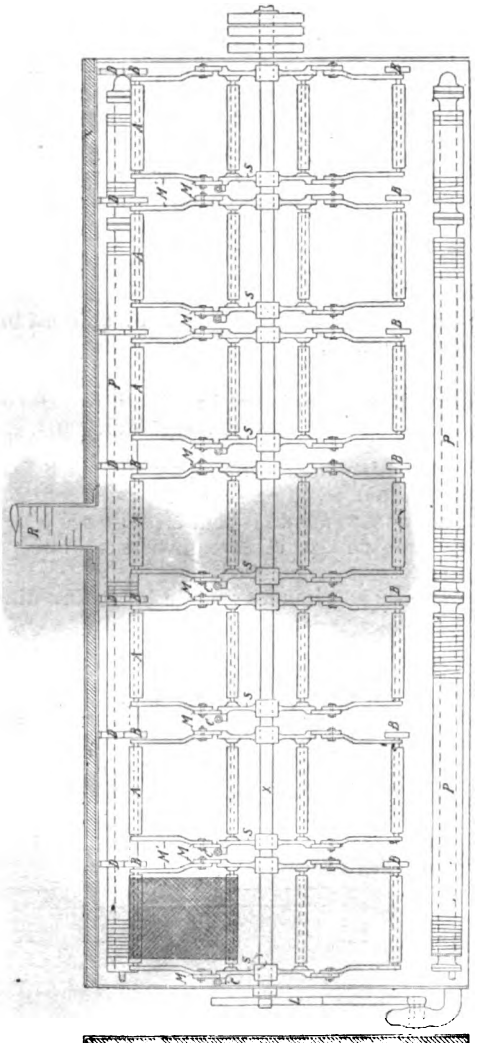


Fig. 128.

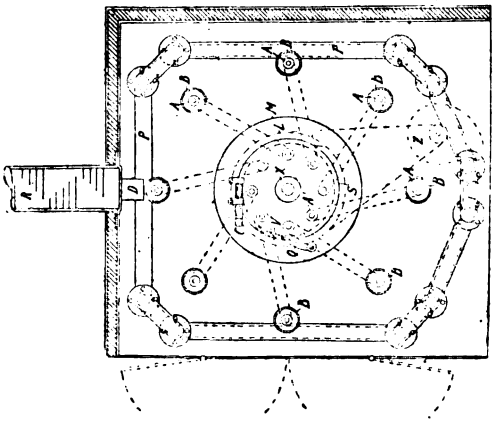


Fig. 127.

humide est aspiré par un ventilateur Z actionné par une poulie L disposée en l'arbre X de la machine. En même temps que l'air humide est aspiré par le ventilateur, l'air sec pénètre dans la caisse U de la machine par la cheminée R disposée sur cette dernière.

Revendications. — En résumé, nous revendiquons comme de notre invention :

1° Un procédé pour augmenter le brillant des cotons mercerisés, caractérisé par le séchage à haute tension des échevaux mercerisés et lavés dans une machine spéciale où les échevaux sont exposés à une chaleur continuelle de 65°C. et à une surtension au moins aussi forte que celle produite sur la machine à merceriser (environ 4 °/₀ de la longueur naturelle de l'écheveau).

2° Une machine à augmenter le brillant des cotons mercerisés, caractérisée par l'emploi de séries de paires de rouleaux disposées séparément sur un même arbre rotatif dans la caisse de la machine, et dont chaque paire de rouleaux est formée d'un rouleau non déplaçable et d'un autre dont la position, par rapport au premier, peut varier au moyen de tout dispositif mécanique approprié, de façon à produire la surtension voulue sur les échevaux qui sont supportés par lesdits rouleaux, ladite machine étant en outre pourvue de dispositifs de chauffage et d'aspiration appropriés.

CONGRÈS INTERNATIONAL

DES SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES TECHNIQUES ET SAVANTES

Organisé par la Société industrielle de Rouen.

Ce congrès, que nous avons déjà annoncé dans notre numéro de décembre 1900, p. 409, s'ouvrira à Rouen le 19 août et il durera sept jours.

Toutes les communications doivent être adressées à M. Balanche, secrétaire, 2, rue Ampère, à Rouen.

Ce congrès comprend six sections : A, chimie ; B, mécanique ; C, commerce et statistique ; D, beaux-arts et arts photographiques ; E, hygiène publique et industrielle ; F, utilité publique.

Voici les principales questions soumises à la section de chimie, électrochimie, teinture et impression :

Le chimiste devant la loi militaire. — L'enseignement technique. — Dénaturations. — Acide acétique. — Alcool. — L'alcool moteur. — L'alcool source d'éclairage. — Éclairage divers. — Huile, pétrole, gaz, électricité, alcool, acétylène, etc. — Fabrication des couleurs métalliques. — Les colorants naturels. — Classification et constitution des matières colorantes. — Théorie de la teinture. — L'électrolyse dans la fabrication des produits chimiques. — Nouveaux produits de l'électrolyse. — Production et emploi des températures extrêmes. — Aluminothermie. — La fabrication catalytique de l'acide sulfurique. — Accumulateurs à foisonnement. — Les gisements de minerai de fer du pays de Brai. — Les textiles de synthèse. — Gaz d'eau.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

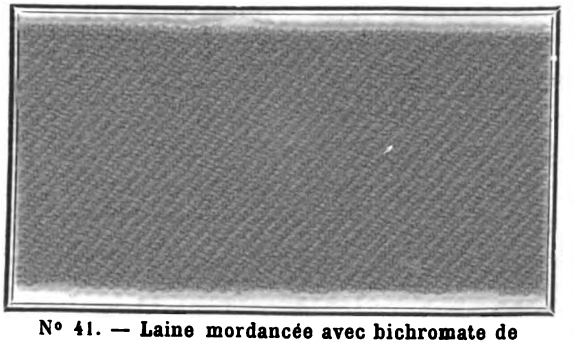
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

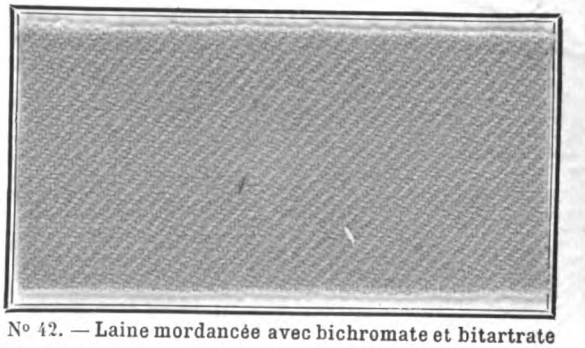
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 54. TOME V. 1er Juin 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VI.

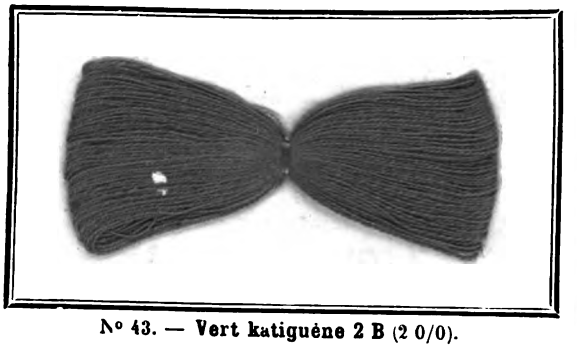


N° 41. — **Laine mordancée avec bichromate de potassium et *Lactoline*.**



N° 42. — Laine mordancée avec bichromate et bitartrate de potassium.

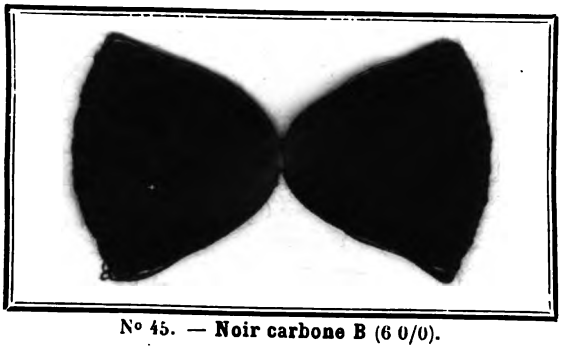
(*C.-H. Boehringer Söhn.*)



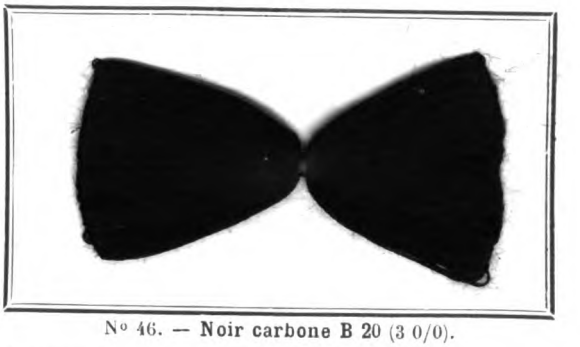
N° 43. — **Vert katiguéne 2 B** (2 0/0).

N° 44. — Diazonoir solide développé avec développeur H

(*Farbenfabriken v. F. Bayer et Co.*)



N° 45. — **Noir carbone B** (6 0/0).



N° 46. — Noir carbone B 20 (3 0/0).

N° 47. — Noir de Biebrich mi-laine B (6 0/0).

N° 48. — Noir de Biebrich mi-laine G (6 0/0).

(*Kalle et Cie.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 55. — Tome V — 1er juillet 1901

RÉSERVES SOUS ROUGE DE PARANITRANILINE

Par M. Marius RICHARD.

J'ai réuni dans cet article de journal, plusieurs procédés d'enlevages couleur sur rouge de paranitraniline, dont je suis l'auteur. Les uns sont inédits, d'autres ont paru dans le Bulletin de la société industrielle de Mulhouse (1), tous m'ont donné, dans la pratique, de bons résultats.

Je vais, tout d'abord, exposer purement et simplement les méthodes que j'ai employées, après quoi je les discuterai et les comparerai à celles actuellement en usage.

1° Réserves solides.

Principe. — On imprime sur tissus préparé en β-naphtolate de sodium, des colorants d'alizarine et autres analogues fixés au moyen de mordants métalliques (Cr. Al. Fe), la réserve étant produite par une addition de sulfite de potassium à la couleur d'impression.

Détail du procédé. — Mordancer en :

β-naphtol.....	3000 gr.	Mettre à 1000 lit.
Soude caustique à 22°.	6000 —	
Paraseife.....	6000 —	

Sécher en hotflue et imprimer les réserves suivantes :

Réserve gros bleu pour fonds.

2000 gr. bleu d'alizarine en poudre.
3000 — acétate de chrome.
10 lit. d'épaississant.
3000 gr. sulfite de potassium à 45°.

Réserve bleu clair.

2000 gr. bleu au chrome de Bayer.
4000 — acétate de chrome.
10 lit. d'épaississant.
6000 gr. sulfite de potassium à 45°.

(1) *R. G. M. C.*, 1901, p. 143.

Réserve verte.

1750 gr. vert vapeur solide (fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse).
1190 — mordant pour vert.
3000 — d'épaississant.
700 — sulfite de potassium.

Réserve jaune.

2500 gr. graines de Perse (extrait de).
3000 — acétate stanneux à 20°.
10 lit. d'épaississant.
3500 gr. sulfite de potassium.

A ces couleurs on peut associer un blanc au sulfite ou un noir diazo épaissi pour impression, ou bien encore le noir suivant, qui possède l'avantage d'être résistant au sulfite de potassium, par conséquent de pouvoir s'imprimer comme contours d'un blanc au sulfite, les deux couleurs se touchant.

Noir.

3500 gr. vert vapeur solide.
2880 — mordant pour vert.
840 — violet 90 dissout au préalable dans l'épaississant.
8120 — d'épaississant.

Après l'impression on passe au mather-platt 3/4 de minute, puis l'on développe le rouge par un court passage en bain ordinaire de diazo légèrement épaissi à la gomme adragante; on aère et donne un bon lavage dans la machine disposée à cet effet, après quoi, l'on savonne une demi-heure de 40 à 50°C.

La solidité de ces couleurs est excellente, et par là, j'entends qu'elles supportent un savonnage au bouillon prolongé.

2° Réserves vives.

Principe. — C'est un fait connu que la plupart des colorants susceptibles d'adhérer au tannin et à l'antimoine possèdent également la propriété de se fixer sur mordants de chrome.

Digitized by Google

La *Revue générale des matières colorantes* (1) soumettait récemment à ses lecteurs deux échantillons de roses à l'irisamine, l'un imprimé au tannin, et l'autre à l'acétate de chrome ; on pouvait constater que la nuance de ce dernier était plus vive que celle de l'autre, la laque de chrome était, de plus, presque aussi solide que celle au tannate d'antimoine, elle aurait été même la plus solide des deux si l'on avait négligé de passer le premier échantillon en émétique ; cette dernière remarque s'applique aux réserves au tannin de Rollfs que l'on passe rarement en sel d'antimoine.

J'ai profité de cette propriété de certains colorants basiques de se fixer aux mordants de chrome, et, les associant au sulfite de potassium, je m'en suis servi pour réserver en couleur le rouge de paranitraniline.

Détail du procédé. — Mordancer en naphtolate de sodium comme plus haut, et sécher en hotflue.

Imprimer les réserves suivantes :

Réserve bleue.

40 gr. bleu méthylène.
80 c. c. acide acétique.
1 lit. gomme arabique 1000/1000.
200 c.c. acétate de chrome.
350 — sulfite de potassium à 40°.

On peut employer également, à la place du bleu méthylène, une marque quelconque de violet de Paris ou bien le violet O en cristaux de M. Lucius ; on obtient un bleu marine en augmentant un peu la quantité de colorant ainsi que celle d'acétate de chrome, et en mélangeant en proportions convenables le bleu méthylène avec du violet d'aniline.

Réserve verte.

80 gr. bleu méthylène verdâtre.
80 — auramine.
1 lit. gomme arabique 1000/1000.
100 gr. acide acétique.
300 c.c. acétate de chrome.
400 — sulfite de potassium.

Réserve jaune.

100 gr. auramine II ou thioflavine T.
1 lit. gomme arabique 1000/1000.
50 c.c. acide acétique.
200 — acétate de chrome.
300 — sulfite de potassium à 40°.

Réserve rose.

50 gr. irisamine G.
50 c.c. acide acétique.
1 lit. gomme arabique 1000/1000.
200 c.c. acetate de chrome.
350 — sulfite de potassium.

A ces couleurs, on peut associer un noir diazo ou un blanc au sulfite.

Après l'impression on vaporise une minute au mather-platt et l'on teint par un très court passage en bain de diazo épaissi à la gomme adragante ; on aère, on donne un bon lavage au large, après quoi l'on peut savonner au large à basse température en un seul passage dans la machine à savonner 1 minute 1/2 à 2 minutes.

3° Réserve bleue au prussiate.

Le principe de cette réserve repose sur l'action réductrice du bleu vapeur au prussiate.

Détail des opérations. — Mordancer au foulard comme plus haut et sécher en hotflue.

Imprimer la réserve suivante :

Bleu vapeur.

2000 c.c. épaississant G.
40 gr. sel ammoniac.
1000 — prussiate jaune pilé.
360 — prussiate rouge pilé.
Dissoudre au bain-marie.

Ajouter :

150 gr. acide tartrique.
180 — acide oxalique.
400 c.c. eau.

Enfin :

2200 gr. de pâte de prussiate d'étain préparée à la manière ordinaire.

Épaississant G.

1 kil. gomme végétale soluble.
2 lit. eau.

Passer au mather-platt.

Teindre, par un très court passage en bain de diazo épaissi à la gomme adragante, 30 lit. de bain contenant environ 8 lit. de gomme adragante à 60 gr. par lit.

Aérer.

Chromer immédiatement après l'aérage, par un passage à 50°C. en :

1 lit. eau.
5 gr. bichromate de potassium.

Bien laver,

Savonner en boyau 10 minutes à 40°C.

Laver à fond,

Acider en acide chlorhydrique à 1°.

Rincer et sécher à l'étendage.

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

1° Le rouge reste très vif malgré le passage en mather-platt.

2° Aucun rappliquage du bleu n'est à craindre à n'importe quel moment de la fabrication.

3° Le procédé réussit facilement, étant très peu délicat.

On obtient un beau bleu saphir, que l'on peut faire virer au bleu marine par un léger remontage en rose substantif ; le rouge ne souffre pas, bien au contraire.

Ce bleu peut s'imprimer à côté d'un blanc au

(1) *R. G. M. C.*, 1901, éch. nos 65 et 66.

Digitized by Google

sulfite ou d'autres couleurs (telles que le vert vapeur de Mulhouse, par exemple) supportant un chromage et un léger acidage, que l'on peut, au besoin, exécuter avec de l'acide acétique.

On peut également l'imprimer sur tissu préparé en naphtolate de sodium à côté d'un rouge de paranitraniline épaissi pour l'impression.

DISCUSSION.

Les méthodes décrites plus haut *permettent de se passer complètement du procédé breveté de Rollfs*. En effet la méthode I se prêtera parfaitement à l'exécution du genre gros bleu sur rouge, de plus, chaque fois que l'on aura besoin de couleurs très solides on l'emploiera avec avantage; la vivacité des coloris est suffisante et se trouve la plupart du temps relevée par la présence du blanc au sulfite que l'on imprime concurremment, et que l'on peut obtenir *parfait*, grâce au savonnage prolongé que l'on est à même de lui faire subir.

La deuxième méthode s'emploiera de préférence lorsque l'on aura besoin de coloris plus vifs, la solidité est naturellement inférieure à celle des colorants d'alizarine, mais reste *au moins* égale à celle des réserves de Rollfs, quant à la vivacité des nuances, elle est bien supérieure à celle des réserves au tannin.

Le bleu au prussiate décrit en troisième lieu est en même temps vif et solide, à mon avis c'est avec ce bleu remonté en rose substantif que l'on peut le plus facilement fabriquer le genre gros bleu sur rouge. Parmi tous les nombreux procédés connus, je ne crois pas qu'il en existe un moins délicat et d'un maniement plus sûr.

Mœllersdorf, 20 mai 1901.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE DES COULEURS ORGANIQUES ARTIFICIELLES

Par le Dr A. BUNTROCK.

(3e article.)

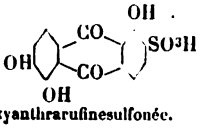
La condensation de nitroanthraquinones avec des amines aromatiques est en vérité un fait déjà ancien (Voir Auerbach, *L'anthracène et ses dérivés*, 1880, p. 77), mais la Badische a le mérite d'avoir reconnu la nature de ces combinaisons.

Les Farbenfabriken (D. P. 107721) obtiennent des dérivés bromés de l'anthraquinone par l'action du brome sur l'anthraquinone dissous dans de l'acide sulfurique fumant. On peut obtenir, par extraction avec du nitrobenzène bouillant, du produit de réaction obtenu à une température relativement basse, deux dérivés bromés différents l'un de l'autre. Si on y fait agir des amines primaires bouillantes (D. P. 107730) on arrive très facilement à des produits qui peuvent être transformés par traitement avec des agents de sulfonation, en colorants pour laine solides allant du violet ou du gris-bleu au vert jaunâtre.

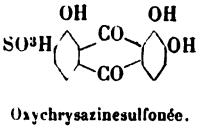
Cette maison obtient aussi des colorants verts (D. P. 101919 et 105634) de la manière suivante : elle traite l'α-et-β-nitroanthraquinonesulfonique avec du sesquioxyde de soufre, d'où, par transformation des combinaisons hydroxylamine non isolables qui se forment en position intermédiaire, résultent des acides aminooxyanthraquinonesulfoniques qui sont chauffés ensuite à 100-120°C. avec des bases aromatiques primaires avec addition de réducteurs. C'est ainsi qu'on obtient, par exemple, en employant la *p.*-toluidine, le vert de quinizarine sulfoné.

Les produits de condensation de la purpurine avec 1 ou 2 mol. d'une amine aromatique fournissent, traités avec 1 ou 2 mol. d'acide nitrique, surtout en présence d'acide borique, de nouveaux produits nitrés qui donnent lieu également à des colorants précieux teignant la laine chromée en nuances très solides allant du rouge au vert (D. P. 103396 Bayer et Cº). Le groupe nitro entre ici dans la chaîne latérale, non pas dans le noyau d'anthraquinone.

Les Farbenfabriken ont encore trouvé (D. P. 103686) que, par fusion de l'anthrarufinedisulfo et de la chrysazinedisulfo avec des alcalis, on obtient l'oxyanthrarufinesulfonique ou l'oxychrysazinesulfonique ayant la constitution suivante :

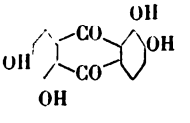


Oxyanthrarufinesulfonée.



Oxychrysazinesulfonée.

Les trioxyanthraquinonesulfoniques peuvent, par fusion complémentaire avec des alcalis, comme les anthrarufinedisulfo ou les chrysazinedisulfo, se transformer directement en tétraoxyanthraquinones correspondants, par exemple :



produits qui se caractérisent par leur pouvoir de cristallisation et qui, non seulement sont utilisables en tant que colorants, mais qui

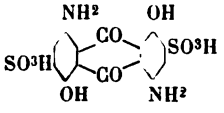
Digitized by Google

peuvent être aussi transformés en de précieuses cyanines d'alizarine (D. P. 103988) :

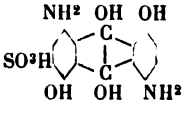
Pour obtenir des colorants allant du bleu au violet des dérivés halogènes des diaminoanthraquinones, obtenus par l'action du chlore ou du brome sur les diaminoanthraquinones (D. P. 104901), les Farbenfabriken traitent (D. P. 110768) les dérivés halogènes par du sulfurique fumant. Ces colorants teignent aussi bien la laine chromée que la laine non mordancée. Il est convenable, pour l'obtention de ces nouveaux colorants, de partir directement des diaminoanthraquinones et de réunir conformément en une seule opération « l'halogénisation » et la transformation des dérivés halogènes en colorants.

L'action du sulfurique fumant sur les aminoanthraquinones halogènes est tout autre, si l'on opère en présence d'acide borique. Il en résulte, dans ce cas, des colorants à mordant bleu verdâtre, solides au foulon, qui sont difficilement solubles dans l'eau (D. P. 110769).

La même maison obtient la diaminoanthrarufinedisulfonique (D. P. 108578)



par réduction et séparation du groupe sulfonégatif qui se trouve en position β, dans l'acide leucomonosulfonique ayant la constitution suivante :



La diaminochrysazinedisulfo fournit aussi à la réduction un acide leucomonosulfonique analogue. Les deux combinaisons leuco sont transformées par oxydation, en diaminoanthrarufinemonosulfo et diaminochrysazinemonosulfo qui teignent la laine non mordancée en de beaux bleus solides (D. P. 110880). Le procédé permet donc d'obtenir d'une façon très simple les diaminomonosulfoniques.

Les Farbenfabriken (D. P. 112115) indiquent également une intéressante transformation de ces produits — qui, comme les aminoanthraquinones *p*.-diaminoanthrarufines, etc., ne sont pas en eux-mêmes utilisables en tant que colorants, — en des colorants acides puissants. Le procédé consiste dans l'action de formadéhyde et de sulfites sur des aminoanthraquinones et leurs dérivés, tels que les aminooxyanthraquinones et leurs acides sulfoniques, avec une faible addition d'acide sulfurique. Le reste d'acide méthyl sulfonique s'introduit ici dans le groupe amino. Les colorants ainsi obtenus teignent la laine sur bain acide en nuances allant du rouge au bleu verdâtre.

En dehors des deux maisons que nous venons de mentionner, Meister, Lucius et Bruning ont aussi contribué au grand développement des couleurs d'alizarine.

L'anthraquinonesulfonique et les deux anthraquinonedisulfoniques, chauffées avec de la soude caustique et de la potasse caustique, ne donnent lieu, comme on sait à de l'*m*.-oxyanthraquinone ou anthraflavine et à l'isoanthraflavine qu'autant qu'il y a formation simultanée d'alizarine ou de flavopurpurine et d'anthrapurpurine. Or Meister, Lucius et Brüning (B. F. 282937) obtiennent, des dérivés polyhydroxylés, des oxyanthraquinones et des anthraquinonesulfoniques libres en chauffant les anthraquinonesulfoniques avec les hydroxydes des terres alcalines, telles que la chaux éteinte. Ce procédé se distingue surtout de celui décrit dans la D. P. 17627 en ce que la fusion s'effectue ici avec les hydroxydes des terres alcalines, tandis que dans l'autre procédé l'excès d'alcali caustique, employé pour la fusion de l'alizarine, doit être récupéré et que l'addition d'hydrates de terres alcalines à la fusion ne sert que pour former des laques insolubles de l'alizarine et des purpurines.

Meister, Lucius et Bruning obtiennent d'après leur D. P. 104244, en chauffant les aminooxyanthraquinonesulfoniques avec des agents d'oxydation faibles, tels que peroxyde de plomb, peroxyde de manganèse, chlorure de chaux, sels ferriques, chromates, persulfates, acide nitrique, etc., dans une solution aqueuse alcaline ou neutre, les polyoxyanthraquinonesulfoniques correspondants. Ainsi des diaminodisulfoanthraflavines (D. P. 99611) résulte un acide tétraoxyanthraquinonedisulfo colorant à mordant se fixant par des sels métalliques. En développant ensuite avec de l'alun, on obtient des nuances rouge bleuâtre et avec du fluorure de chrome, des violets purs. On obtient avec le diaminoanthrachrysonedisulfonique (D. P. 73684) un acide héxaoxyanthraquinonedisulfo.

Les mélanges d'aminooxyanthraquinonedisulfoniques obtenus d'après le procédé de la D. P. 6526 se transforment aussi par traitement avec des agents d'oxydation (D. P. 107238) en polyoxyanthraquinonesulfo. De même les aminooxyanthraquinonesulfoniques indiqués peuvent également, chauffés sous pression avec les hydroxydes des terres alcalines, être transformés en acides polyoxyanthraquinonesulfoniques (D. P. 104750); ce n'est pas ici le groupe sulfo qui se sépare, car l'acide sulfonique reste tel intact, et ce ne sont que les groupes amino qui se trouvent remplacés par de l'hydroxyle.

Meister, Lucius et Bruning obtiennent une diaminoanthraflavine teignant la laine en rouge sur bain acide et sur mordant (D. P. 112179) par réduction de la dinitroanthraflavine obtenue par nitration de l'anthraflavine en solution sulfurique concentrée. Les teintes obtenues avec la diaminoanthraflavine se transforment, traitées ensuite par le bichromate de potasse, en un brun rougeâtre solide à l'eau.

Digitized by Google

Le B. F. 277366 et son addition du 7 janvier 1899 traite de la substitution des groupes nitro de l'anthrachrysone par des amines aromatiques. Si on fait agir 1 mol. de tétranitroanthrachrysone en solution aqueuse avec 2 mol. d'une amine aromatique, il en résulte des colorants solubles dans les alcalis, par remplacement de 2 groupes nitro par des restes aromatiques. Les colorants obtenus teignent la laine chromée le plus généralement en noir-bleu.

De même que le tétranitroanthrachrysone, le dinitroanthrachrysone peut se combiner aussi avec des amines aromatiques en solution aqueuse en échangeant ses groupes nitro par des restes d'amines aromatiques. Les colorants teignent également la laine mordancée le plus généralement en noir.

(Extrait de la *Zeitschrift fur Angewandke Chemin.*)

LA QUESTION DE L'INDIGO

L'INDIGO NATUREL ET L'INDIGO ARTIFICIEL (*Extrait*) (1)

Par M. A. HALLER.

Dans une première partie, l'auteur donne des indications sur la production de l'indigo naturel tirées de la conférence de M. Rawson, publiées dans *Society of arts* de Londres. Il y ajoute quelques renseignements reçus directement de colons de la Martinique et du Tonkin. La fabrication de l'indigo comprend : 1° La récolte de la plante; 2° le chargement des cuves à extraction; 3° le battage; 4° l'ébullition et filtrage; 5° la compression et coupage; 6° le séchage.

L'auteur examine ensuite la genèse de l'indigo; il cite les travaux d'Alvarez et de Bréaudat (*R. G. M. C.*, 1900, p. 212, 253) sur l'action des diatases dans le dédoublement des glucosides des *Indigofera*, et ceux de MM. Hazewinkel, Beyerinck, van Remburg sur le dédoublement de l'indican par les ferments. A côté de l'indigotine, constituant principal de l'indigo, on trouve de l'indigorubine ou indirubine isomère de l'indigo, teignant plus rouge, du gluten d'indigo, du brun d'indigo. Seule l'indirubine a une valeur tinctoriale.

A propos des rendements et améliorations M. Haller dit :

Avec les méthodes actuellement en usage aux Indes, la plante fraîche fournit (selon M. Rawson), environ 2 k. 500 d'indigo par 1 000 k., et d'après d'autres renseignements venant de Calcutta, 1 k. 650 seulement par tonne (2). En ce qui concerne le rendement à l'acre, les données indiquées par M. Rawson concordent approximativement avec celles qui nous sont parvenues, c'est-à-dire qu'il est, dans le premier cas de 6 k. 800, et dans le second 6 k. 500.

Cet indigo renferme en moyenne 60 °/₀ d'indigotine.

L'indigo de Madras est inférieur et titre de 30 à 50 °/₀.

Celui des provinces du Nord-Ouest (Oudhe, etc.) est intermédiaire entre celui du Bengale et de Madras.

L'indigo de Java est le plus riche et a une teneur de 72 jusqu'à 82 °/₀.

L'indigo de Guatemala renferme environ 40 °/₀ d'indigo (3).

(1) *Rev. gén. des sciences*, 1901, pp. 255 et 323.

(2) Le rendement au Cambodge est à peu près identique, c'est-à-dire qu'on obtient de 1 k. 200 à 1 k. 800 d'indigo à 60-65 °/₀ d'indigotine quand la plante est épuisée et traitée à la manière européenne.

(3) Dans la *R. G. M. C.*, 1900, **5**, p. 4, on trouve une série d'analyses d'indigos de Java et de Bengale.

Un échantillon d'indigo de la Martinique, que nous avons trouvé au pavillon de cette colonie à l'Exposition de 1900, a donné, à l'analyse, 73,5 °/₀ d'indigotine.

Enfin, les indigos du Cambodge, de la Chine et du Tonkin, ont des teneurs qui varient de 5 à 12 °/₀ d'indigotine. Cette faible teneur provient de ce que le liquide de macération de la plante est précipité par la chaux, avant d'être soumis au battage.

Au Béhar, avec deux coupes, le kilog. d'indigo revient à 6 fr. 50.

A la Martinique, d'après des renseignements qu'a bien voulu nous fournir M. Thierry, le producteur de l'indigo analysé, le prix de revient ne dépasserait pas 3 francs le kilog.

Au Cambodge, où l'on peut faire jusqu'à trois coupes, si les circonstances sont favorables, et où la question des engrais est résolue par l'apport périodique de limon laissé après le retrait des eaux, le picul de 60 k. 400 d'indigo frais renfermant 65 °/₀ d'eau, et de 2,5 à 8 °/₀ d'indigotine, s'achète au producteur qui, jusqu'à présent, est l'indigène, à des prix variables suivant l'époque et débutant à 2 piastres 50, soit environ 6 fr. 25 (1).

Telle qu'elle se présente actuellement, la situation de certains producteurs ne semble pas être en péril, bien que les méthodes de culture et surtout d'extraction ne soient pas arrivées au degré de perfection qu'elles sont susceptibles d'atteindre.

A la Martinique un assolement judicieux entre la canne à sucre et les *Indigofera* permettrait d'augmenter le rendement de l'une et l'autre culture.

D'autre part des essais institués au Cambodge, par le Dr Bréaudat, sous la direction scientifique de M. Calmette, directeur de l'Institut Pasteur, à Lille, nous montreront bientôt s'il est possible d'extraire la totalité ou la presque totalité de l'indigotine que peut fournir la plante (*R. G. M. C.*, 1900, p. 381 et 1901, p. 170).

D'après les analyses faites par M. Hazewinkel, à Java, l'*Indigofera* étudié par lui renfermerait 6 k. d'*indigotine* par tonne de feuilles, et 3 k. par tonne d'un mélange à parties égales de feuilles et de tiges. Or, au Béhar, où la variété ne doit guère différer de celle de Java, on en retire à peine le tiers ou le sixième quand on emploie la plante entière. Il y a

(1) Nous devons ces renseignements à M. Gueugnier qui s'efforce d'extraire sur place l'indigotine, et qui en a exposé au Trocadéro des échantillons en pâte à 20 °/₀.

Digitized by Google

donc un déchet considérable qui semble dû aux procédés d'extraction, et en particulier à la fermentation.

D'un tableau récapitulatif des récoltes d'indigo de 1880 à 1900 dans les quatre principaux centres de production, il ressort que la moyenne annuelle de la production serait :

Indes orientales	4 475 930
Kowpah et Madras	2 239 950
Guatemala	586 330
Indes néerlandaises	615 035
	7 917 245

Les chiffres contenus dans ce tableau peuvent être considérés comme un minimum, car ils ne comprennent pas la production de la Martinique, du Cambodge (où 2 000 hectares seraient affectés à la culture de l'indigo), du Tonkin et de la Chine.

Si nous admettons une teneur moyenne de 50 °/₀ d'indigotine, ce qui est au-dessous de la vérité, on voit qu'il faudrait produire annuellement 4 millions de k. environ d'indigotine artificielle, si la culture venait à être abandonnée.

La valeur totale de l'indigo, en se basant sur la production de l'année 1899-1900, peut être estimée à près de 52 000 000 de francs, somme sur laquelle la consommation en France doit être de 6 à 7 millions de francs. Cette valeur globale est inférieure à celle des années précédentes, l'indigo de culture ayant subi une dépréciation notable, du fait de l'apparition de l'indigo synthétique.

Dans la seconde partie de son mémoire M. Haller traite de la fabrication de l'indigo artificiel d'après la conférence de M. Noelting (*R. G. M. C.*, 1900, p. 67) et celles de MM. Baeyer et Brunck (*R. G. M. C.*, 1901, p. 65). A propos de la synthèse de Baeyer et Drewsen rendue industrielle par la Soc. chim. des usines du Rhône (*R. G. M. C.*, 1900, p. 158), l'auteur fait les réflexions suivantes :

On a fait une grave objection à l'application possible de cette synthèse sur une grande échelle.

Au point de vue industriel, un procédé n'est viable que lorsqu'on peut se procurer la matière première en quantité suffisante et à un prix rémunérateur. Or, jusque dans ces dernières années, la matière première, le toluène, nécessaire à la mise en œuvre de ce procédé, ne se retirait que des goudrons provenant des usines à gaz, et était par conséquent d'une production relativement limitée. Depuis la construction des fours à coke à récuparation des sous-produits, les quantités de goudron dont peut disposer l'industrie augmentent journellement. Il nous suffit de citer les exemples suivants :

En 1883, la production du goudron en Europe a été de 675 000 tonnes.

En 1898, cette production a atteint le chiffre de 1 207 800 tonnes, lesquelles, avec le coefficient de 2 à 3 °/₀ de benzols bruts, peuvent fournir, en chiffres ronds, de 24 000 à 36 000 tonnes de carbures benzéniques. Or, on admet généralement que le benzol brut renferme, en moyenne, un sixième (1) de toluène, ce qui fait une production de 6 000 tonnes de toluène pour l'année 1898. Mais cette production a certainement augmenté depuis cette époque, puisqu'on ne cesse d'installer, aussi bien en France qu'en Belgique, en Allemagne et aux États-Unis, des fours à coke à récupération, soit du système Smet Solvay, soit du système Otto Hoffmann. Il existe actuellement 1 451 fours du premier système, et 357 autres en contruction, de sorte qu'à un moment donné, il en fonctionnera 1 808. On prétend, d'autre part, que les fours Otto Hoffmann sont beaucoup plus nombreux et plus répandus, et que bientôt il en existera environ 5 000 de par le monde entier (1).

Outre cette augmentation dans la production du goudron, on a cherché à améliorer le rendement en carbures benzéniques. On sait, en effet, d'après les travaux de Bunte, que, sur la quantité de benzols bruts réellement produits dans la distilation, 5 °/₀ seulement restent dans le goudron, tandis que 95 °/₀ sont entraînés par les gaz.

Or, comme les gaz des fours à coke ne sont guère utilisés pour l'éclairage, on a songé à en extraire les benzols, en les faisant barboter à travers des goudrons fluides qui retiennent les carbures benzéniques. Actuellement déjà ce système permet à l'Allemagne de produire 30 000 tonnes de benzols, par suite, de ne pas être tributaire de l'étranger et en particulier de l'Angleterre, et le jour où tous ses fours à coke seront munis de laveurs, on estime que la production de benzols s'élèvera à environ 80 000 tonnes par an. En admettant donc que le sixième de 80 000 tonnes soit du toluène, on aurait à sa disposition 13 000 tonnes environ de carbure, ce qui, à raison de 4 kilog. de toluène par kilogramme d'indigotine, permettrait de préparer plus de 3 000 000 de kilog. de la matière colorante, sur les 4 000 000 qui sont employés.

Nous avons donc là une source de toluène qu'il suffira de capter et de régler. Mais rien ne s'oppose à ce que l'on n'en trouve pas une autre, soit en réglant la marche des fours de façon à enrichir les goudrons en toluène, soit en préparant celui-ci au moyen de benzène et du méthane.

Dans cette production intensive de carbures, il y aura sans doute un excès de benzène pour lequel il faudra trouver un débouché rémunérateur, si l'on ne veut pas que le prix du toluène s'élève au delà de certaines limites.

Le champ des études sur ce sujet est des plus étendus, en même temps que des plus captivants.

La simplicité même de cette synthèse de l'indigotine, les bons rendements qu'elle fournit *une fois que l'on est en possession de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque*, la possibilité qu'il y a d'avoir à un moment donné la matière première en quantité suffisante, sont faits pour encourager les efforts et exciter l'émulation des chercheurs.

Les conclusions de M. Haller sont à citer en entier :

Dans notre exposé, nous avons envisagé le problème de la production de l'indigotine sur toutes ses faces.

(1) Nous prenons à dessein le sixième, car, si les benzols des goudrons des usines à gaz renferment environ 23 °/₀ de toluène, ceux provenant des fours à coke contiennent tout au plus 15 °/₀ de ce carbure.

(1) *Sammlung Chem. und Chemisch-technischer Vorträge* du professeur Ahrens. Chemisches auf der Weltausstellung zu Paris 1900, par le Dr G. Keppeler, 6, fasc. I.

Digitized by Google

Indigo naturel. — Nous avons d'abord montré qu'avec une culture intelligente, tenant compte des avantages de l'assolement, sous un climat approprié, dans les pays où le sol ainsi que la main-d'œuvre sont à bon marché, il était possible de produire de l'indigo à haute teneur, à la condition que le traitement de la plante se fasse d'une manière rationnelle et qu'on ne perde pas dans les diverses manipulations une bonne partie de la matière colorante. Maintenant qu'on connaît les principes auxquels est due l'indigotine, ainsi que le mécanisme de sa formation dans les cuves à fermentation, on ne tardera pas à pouvoir régler avec soin la marche des opérations, de manière à obtenir le maximum de rendement et, partant, une baisse des prix.

On a souvent comparé le cas de l'indigo à celui de la garance. Rien de moins comparable, cependant, au point de vue de la production de la plante et du traitement de cette dernière. Tandis que la garance était cultivée dans des pays où la terre et la main-d'œuvre étaient relativement onéreuses, les plantes à indigo poussent dans des régions beaucoup plus favorisées sous ce rapport, et rien n'empêche même de la cultiver dans nos nouvelles colonies où les conditions sont encore plus favorables. De plus, alors que la garance est une plante bisannuelle et que sa racine n'est utilisable qu'au bout de deux ou même trois ans de culture, les *Indigofera* sont des plantes annuelles qui fournissent deux et parfois trois coupes par chaque campagne.

Signalons enfin un autre avantage en faveur de l'indigo. Avec les moyens dont nous disposons, rien n'est plus facile que d'extraire du produit naturel l'indigotine, de manière à la mettre en concurrence avec la matière colorante artificielle, opération à laquelle ne se prêtait point la garance. Comme nous l'avons indiqué, cette extraction est loin d'être coûteuse, et donne d'excellents rendements.

Pour toutes ces raisons, nous ne voyons pas, *étant donnés les prix actuels de l'indigotine artificielle*, que la culture de l'indigo soit compromise et qu'il faille l'abandonner à bref délai. Nous croyons, au contraire, que, sous l'aiguillon de la concurrence, les producteurs d'indigo amélioreront culture et traitement au point de pouvoir fournir la matière colorante à un prix auquel le produit artificiel ne pourra peut-être pas atteindre, avec les procédés actuellement en vigueur. Si la victoire devait leur rester, ce serait, en quelque sorte, le triomphe de la bactériologie sur la chimie synthétique.

Indigo artificiel. — Des deux procédés qui sont actuellement en concurrence, celui de la Société Badoise s'impose à l'admiration des hommes de science, comme à celle des industriels, par l'ingéniosité et la ténacité déployées pour vaincre les difficultés de toute nature qui se sont présentées, par l'utilisation rationnelle des sous-produits qui rentrent dans le cycle des opérations, et par l'ensemble des perfectionnements introduits dans la fabrication de produits connexes. Cette admiration, que suscitent de tels efforts et une telle initiative (1), de la part d'hommes qui n'en sont plus à compter leurs succès, ne saurait cependant nous faire oublier que, sur le terrain industriel, le petit nombre ainsi que la simplicité des réactions mises en jeu sont des facteurs aussi importants que celui du prix des matières premières, pour arriver au point essentiel que vise tout fabricant, — le prix de revient du produit final. Nous croyons savoir qu'à l'heure présente, ce prix de revient ne justifie pas les espérances qu'on a fondées sur ce procédé, et que l'indigo de culture, comme l'indigotine préparée par la méthode Bæyer et Drewsen, ne sont pas près de s'effacer devant leur puissant rival.

Sans doute, ce dernier procédé ne peut encore avoir la prétention de rivaliser avec celui de la Société badoise, car il ne semble pas encore avoir complètement la sanction de la pratique; mais il se recommande à l'attention de l'industriel par sa grande simplicité et le nombre restreint d'opérations qu'il nécessite. Rien n'empêche d'ailleurs qu'il se développe parallèlement, et qu'il limite ses débouchés.

Quoi qu'il advienne de cette lutte, qui, dès maintenant, est engagée sur presque tous les points du globe, on ne saurait méconnaître le haut mérite des hommes qui, par leur initiative, leur volonté persévérante, n'ont pas hésité à l'entreprendre. Elle montre une fois de plus combien est étroite, en Allemagne, l'alliance de la science et de l'industrie, et combien l'une et l'autre peuvent se prêter un mutuel appui, grâce à l'organisation rationnelle du haut enseignement, et grâce aussi à la foi profonde qu'a le peuple allemand dans les progrès de la science, et à la grande habileté avec laquelle il sait s'en servir.

Née pour ainsi dire en France, l'industrie des matières colorantes s'est surtout développée chez nos voisins, et si dans cette production nous arrivons au second et même troisième rang, nous en connaissons la cause, et, partant, aussi le remède.

Nous ne saurions aujourd'hui insister sur ce sujet, grave entre tous; mais qu'il nous soit permis de déclarer que, si nous avons une perception très nette de la haute tâche qui incombe à l'homme de science, nous avons aussi le ferme désir, dans la modeste sphère qui nous est échue, d'accomplir la nôtre, si les circonstances et les hommes nous le permettent.

Dans ce vaste domaine de la chimie et de ses applications, la France a été l'initiatrice de toutes choses, depuis le commencement du siècle; elle ne saurait donc se désintéresser de la plus minime partie de son œuvre et abdiquer entre les mains de l'étranger, car elle manquerait ainsi à ses traditions et à tous ses devoirs.

***

De son côté le *Moniteur scientifique* reproduit *in extenso* le compte-rendu de réunions de producteurs d'indigo des Indes.

Le 20 février 1901, une réunion importante des personnes s'intéressant à l'industrie de l'indigo a eu lieu à Calcutta, dans la salle de vente de la Tea Broker's-Association, mission Row, sous la présidence de M. W. L. Thomas.

L'arrivée à Calcutta d'un comité représentant les planteurs d'indigo du Behar, accompagné de M. Macnaughten, secrétaire, et des deux spécialistes, MM. Rawson et Hancock, avait été considérée comme une occasion excellente de convoquer une réunion de ceux qui s'intéressent à l'industrie de l'indigo pendant la crise que traverse ce produit. On peut dire, à titre de renseignement, que deux requêtes séparées ont été présentées au Gouvernement du

(1) La Société Badoise a dépensé 22 500 000 fr. pour monter la fabrication de l'indigo.

Digitized by Google

Bengale par le « Behar Indigo Planters' Association » et le « Indigo Improvement Syndicate », faisant connaître les sommes déjà dépensées par eux, ainsi que les dépenses pour l'année courante, et demandant une subvention au Gouvernement pour les mettre à même de continuer ces recherches pendant une période plus longue.

Faisant allusion à ces démarches, le président, M. L. Thomas s'est exprimé ainsi :

M. L. Thomas. — Quand un si grand nombre de personnes montrent leur empressement à dépenser des sommes considérables et se déclarent prêtes à en dépenser davantage pour des expériences en raison des heureux résultats qui ont été obtenus, on peut sans crainte demander au Gouvernement de contribuer lui-même à ces dépenses. Nous savons que tous les membres du Gouvernement sont sympathiques aux planteurs d'indigo, et nous ne voyons pas pourquoi le Gouvernement, pris en bloc, agirait autrement. Nous sommes donc en droit de compter sur une subvention de l'Administration centrale, et nous espérons que cet exemple sera suivi par le Lieutenant-Gouverneur des provinces du Nord-Ouest qui, tout dernièrement, a été saisi officiellement, par le Gouvernement impérial, de la question très importante des semences d'indigo. Elle devra être tôt ou tard étudiée dans ces provinces où le champ est encore très vaste pour l'amélioration de la culture et des rendements.

Prenant ensuite la parole, M. Macnaughten a précisé de la manière suivante quelques points de la question :

M. Macnaughten. — L'idée de tenir une grande réunion à Calcutta émane, je crois, de M. Walter Carter, de la maison Croswel et C°. On éprouva tout d'abord quelque difficulté à organiser une pareille réunion, et il fut convenu que des représentants de notre Comité Général iraient à Calcutta, verraient les agents, les courtiers, les acheteurs, et qu'ensuite une députation de membres choisis parmi eux se rendrait auprès du Lieutenant-Gouverneur du Bengale qui avait bien voulu consentir à les recevoir.

Les acheteurs, paraît-il, soutiennent qu'il faut absolument arriver à jeter sur le marché une quantité aussi forte que possible d'indigo à 130-140 roupies le maund. Ils affirment que, dans ces conditions, et étant donné l'état actuel des connaissances chimiques, l'indigo synthétique ne pourrait lutter avec l'indigo naturel. Si l'on ne peut produire de grandes quantités, il y aura encore place pour les deux produits, et les fabricants d'indigo synthétique devront pousser plus loin leurs recherches.

Pour pouvoir produire de l'indigo à bon marché, il faudra tirer parti de tout ce que nous avons appris. M. Rawson nous assure que par le procédé du *blowing* (soufflage) on pourrait produire, avec la même plante verte, 25 °/₀ d'indigo de plus que par les procédés actuels, et qu'il y a encore un vaste champ de recherches ouvert aux questions de culture et de fabrication.

Actuellement, la *Badische Anilin und Sodafabrick* ne peut fournir qu'une quantité limitée d'indigo artificiel. Par conséquent, la grande baisse des prix ne peut s'expliquer par la concurrence seule. On nous dit que trois autres entreprises de matières colorantes artificielles sont sur le point de commencer également leur fabrication, mais il est douteux qu'elles s'y décident, en présence des bas prix établis par le produit naturel. Nous savons encore qu'aux cours actuels l'indigo naturel se vend moins cher que les bleus d'alizarine; il n'est donc pas téméraire de supposer qu'à l'aide des perfectionnements apportés par M. Rawson dans la fabrication et la culture, l'indigo naturel tiendra ferme contre l'indigo artificiel et les couleurs d'alizarine qui menaçaient, il y a quelque temps, son emploi dans la teinture des laines. Nous croyons pouvoir affirmer que les planteurs qui sont en état de tirer parti de découvertes déjà faites n'ont pas l'intention de réduire la culture de l'indigo, en la remplaçant par des cultures indigènes; ils se proposent seulement d'assoler les terrains fatigués, après les avoir fumés, et ils espèrent ainsi augmenter les rendements dans de fortes proportions.

Quelques agents se sont prononcés en faveur de la culture de l'indigo, soit en mettant les terrains en friche, soit en y développant des cultures indigènes. Il semble qu'on ait attaché beaucoup trop d'importance à l'avantage qui résulterait de la location temporaire, par les factoreries, des terrains à indigo pour des cultures particulières, par exemple celle du tabac. Il faut, en effet, rappeler que les bons rendements ne seront obtenus que si l'on a sous la main de grandes quantités de « résidu » pour fumer la terre, et que plus on réduira la culture de l'indigo, moins on aura de « résidus ». D'ailleurs, en ce qui concerne les cultures particulières à l'Inde, il est impossible à l'Européen de concurrencer l'indigène. Avec l'indigo, aidé par un assolement bien ménagé, l'Européen peut, au contraire, obtenir de très bons résultats.

Nous reconnaissons que, pour sauver notre industrie, il faudra tirer parti de tout ce que la science peut nous apprendre. Sur notre prière, MM. Rawson et Hancock ont rédigé quelques notes qui seront communiquées aux intéressés. Nous avons déjà obtenu du Gouvernement la promesse de nous aider matériellement, il y a lieu d'espérer que cette aide sera portée plus loin encore. Le fait que les agents d'exportation contribuent libéralement aux frais des expériences qui sont conduites sous les auspices de la « Behar Planters'Association » et du « Indigo Improvement Syndicate » prouve qu'ils ont confiance dans l'avenir de notre industrie, avenir dont les recherches récentes augurent si bien.

Enfin, la partie technique du sujet a été traitée par M. Rawson, dont nous reproduisons ci-dessous l'intéressante communication.

M. Rawson. — J'ai été invité à donner un exposé sommaire de mes vues sur l'avenir de l'industrie de l'indigo, j'ai déjà traité ce sujet dans un mémoire présenté à la *Society of Arts* de Londres, ainsi que dans un autre article qui a paru dans l'*Englishman* du 12 janvier 1901 et dans divers comptes rendus de la Behar Indigo Planters'Association.

Aucune matière colorante n'a été l'objet de recherches si variées de la part des fabricants de teintures artificielles que l'indigo. Ses admirables qualités comme matière tinctoriale ont été reconnues de tous côtés, et la science s'est assidûment occupée à trouver une autre matière colorante qui puisse le remplacer. D'innombrables couleurs bleues ont été produites par les fabricants de couleurs d'aniline. La plupart n'en sont que des imitations inférieures, bien que quelques-unes, notamment celles de la série de l'alizarine pour la teinture des laines, et celle de la classe des diamines pour la teinture du

Digitized by Google

coton, n'aient pas été sans effet sur l'industrie de l'indigo.

L'indigo naturel a été souvent menacé par l'apparition de ces divers succédanés, mais on ne s'est réellement alarmé qu'en 1897, lorsque l'indigotine même, fabriquée synthétiquement, fut introduite sur la marché par la Badische Anilin und Sodafabrick Malheureusement, jusqu'à cette époque, les planteurs d'indigo n'avaient pas cru devoir bouger, et les recherches chimiques dans le domaine de leur propre industrie étaient rigoureusement nulles. Cependant quand il fut évident que l'indigo artificiel pouvait réellement être produit en quantités assez grandes pour être un objet de commerce, les planteurs commencèrent à s'inquiéter. Mais les chimistes des grandes fabriques européennes de matières colorantes avaient une avance considérable ; leurs laboratoires étaient admirablement outillés, alors qu'il n'existait pas dans toute l'Inde un seul chimiste capable d'attaquer la question technique sur son vrai terrain.

Une question très importante, d'où dépend notre avenir, et qui m'a été souvent posée, est de savoir le prix de revient de l'indigo synthétique. Je crains que, pour le moment, elle ne reste indécise. Les diverses phases de la fabrication de ce produit sont actuellement bien connues des chimistes, et le Dr Brunck, dans sa dernière conférence à la Société Chimique de Berlin, a donné un aperçu du procédé employé par la Badische Anilin und Sodafabrick. Mais ces renseignements ne permettent pas de se faire une idée du prix de revient. L'opération, en réalité, est très compliquée, et certains détails importants, notamment sur la production des composés intermédiaires, ne sont pas connus du public.

La conférence du Dr Brunck sur l'histoire de la fabrication de l'indigo artificiel nous donne une idée de l'énorme travail et des difficultés qu'il a fallu surmonter avant d'arriver à la solution d'un problème que l'on avait abordé pour la première fois depuis plus de vingt ans.

La matière première étant le naphtalène, et la production de cette substance étant considérable, le Dr Brunck a d'abord déclaré que la découverte de la *Badische* aurait pour résultat le remplacement *total* de l'indigo naturel par l'indigo artificiel. Néanmoins, il admet ensuite qu'il ignore le prix minimum auquel les planteurs pourront produire l'indigo naturel ; mais il espère toujours que la lutte se terminera au profit de la Société qu'il dirige. Je puis déclarer tout de suite que l'abaissement du prix de revient de l'indigo naturel et l'accroissement de sa production sont deux facteurs absolument certains, avec lesquels les fabricants d'indigo synthétique auront à compter.

Dans mon compte rendu annuel, j'avais indiqué deux questions capitales à approfondir :

1° Recherche de meilleures méthodes de culture de l'indigo.

2° Recherche des moyens permettant d'obtenir un meilleur rendement en matière colorante.

Bien que, dans la pratique, ces deux problèmes soient intimement liés l'un à l'autre, il faut les considérer isolément à l'heure où nous commençons nos essais.

Les recherches poursuivies déjà dans ces deux directions ont donné de bons résultats et le champ d'investigation n'est pas encore épuisé. On a déjà réussi à vendre à Calcutta de bons indigos titrant en moyenne 65 °/₀ de matière colorante, au prix de 165 à 175 roupies le maund (1). Ce prix est de beaucoup inférieur aux prix demandés jusqu'ici, et, avec les améliorations qui seront adoptées pendant la prochaine campagne, il sera possible aux producteurs de vendre à un prix encore plus bas.

Par une simple modification de la méthode d'oxydation du liquide obtenu par macération de la plante, on obtient une augmentation de rendement en matière colorante atteignant 25 à 30 °/₀. Dans beaucoup de factoreries des mesures ont déjà été prises pour l'adoption de ce procédé ; mais beaucoup de planteurs qui désireraient tirer parti de ces améliorations ne peuvent le faire parce qu'ils n'ont pas de fonds disponibles pour acheter les appareils nécessaires.

L'année dernière la production de l'indigo dans le Behar était de 60 000 maund en chiffres ronds. Si l'on avait pu appliquer le nouveau procédé d'oxydation, on peut admettre que la production eût été augmentée de 12 000 maunds, représentant une valeur de 2 000 000 de roupies. Et ceci ne représente que le quart de la production totale de l'indigo dans l'Inde, en sorte que si la nouvelle méthode avait été appliquée d'une manière générale, la valeur de la récolte aurait été augmentée d'environ 8 000 000 de roupies.

Le rendement moyen en indigo obtenu dans des conditions favorables par les factoreries du Behar représente 10 *seers* (2) par 100 maunds de plante verte. Par l'emploi de l'air comprimé, on obtient, dans les mêmes conditions, 12 seers 1/2 par 100 maunds. Il s'agit maintenant de savoir quelle quantité on pourrait produire théoriquement. Malheureusement, elle ne peut être évaluée que d'une façon assez peu précise, étant donnée la proportion très variable de feuilles que fournissent les indigotiers. J'ai vu des plantes qui avaient 60 °/₀ de feuilles et d'autres qui n'en avaient que 9 °/₀. Comme la matière colorante s'extrait exclusivement des feuilles, on voit que les expériences risquent fort de donner des résultats erronés si l'on ne s'entoure pas de toutes les précautions possibles et si l'on ne s'assure pas, au préalable, que la plante sur laquelle on opère est d'une composition uniforme.

Il résulte d'analyses faites sur plusieurs centaines d'échantillons que la feuille de l'*indigofera tinctoria*, qui est l'espèce la plus répandue dans le Behar, donne au laboratoire 0,55 °/₀ d'indigotine pure en moyenne, ce qui correspond à 0,92 °/₀ d'indigo à 60 °/₀ d'indigotine, ou à 36,8 seers d'indigo brut par 100 maunds de feuilles.

En supposant qu'une bonne plante donne 40 °/₀ de feuilles, 100 maunds de plantes vertes (tiges et feuilles ensemble) fourniront, d'après ce calcul, 14,7 seers d'indigo à 60 °/₀. Or, nous avons vu qu'on obtient actuellement, par la méthode d'oxydation à l'air comprimé, 12,5 seers. Il s'ensuit qu'on peut donc accroître encore le rendement de 20 °/₀ environ avec la plante telle qu'elle est cultivée actuellement. Ces 20 °/₀ représentent probablement la perte qui provient de la macération et de la fermentation. Une étude bactériologique approfondie des altérations qui surviennent pendant ces opérations serait d'une utilité incontestable.

Mon opinion personnelle est que nous pourrons arriver à d'excellents résultats en employant un procédé qui supprimera totalement l'immersion et la

(1) 10 k.
(2) 250 gr.

Digitized by Google

macération de la plante. Si ce procédé réussit — et je ne vois pas pour quelle raison il ne réussirait pas — le bénéfice réalisé sera supérieur a ce que je viens d'indiquer, d'autant plus que le planteur ne sera plus à la merci des conditions climatériques qui, lorsqu'elles sont défavorables, diminuent le rendement en matière colorante dans la méthode actuellement suivie.

En ce qui concerne le rendement possible de l'indigo naturel, j'appellerai encore votre attention sur un procédé récemment breveté en plusieurs pays par M. Calmette, de Lille. L'auteur de ce procédé se prétend capable d'obtenir un rendement six fois supérieur au rendement actuel. Malheureusement, les chiffres cités à l'appui de cette assertion ne sont pas en concordance avec les faits. Calmette dit que, dans les pays où l'on cultive l'indigo, on obtient actuellement en moyenne un kil. d'indigo par 1 000 kil. de plante, ce qui correspond à 4 seers par 100 maunds. Or, le procédé nouveau dont il est l'inventeur permettrait d'extraire 6 à 8 kil. d'indigo par 1000 kil., soit 24 à 32 seers par 100 maunds. C'est presque la quantité que j'ai pu extraire des feuilles seules, et Calmette parle évidemment de la plante entière. S'il a découvert une plante si riche en matière colorante on ne peut que s'en féliciter pour le grand profit des planteurs.

Jusqu'ici j'ai discuté l'avenir de l'indigo au point de vue manufacturier; mais une culture perfectionnée peut donner une nouvelle augmentation de rendement en matière colorante. Nous avons déjà pu déterminer que l'application d'engrais artificiels, et notamment de superphosphates, donnait, suivant la nature du sol, une augmentation de rendement en plants verts variant de 50 à 100 %. J'ajouterai que cette question n'a été jusqu'ici qu'effleurée; mais il y a tout lieu d'espérer que son étude approfondie conduira à des résultats intéressants.

Il y a d'ailleurs, en ce qui concerne la culture, deux autres points à élucider, et je suis persuadé que leur étude serait extrêmement profitable. Le premier objet de ces recherches est l'acclimatation d'une plante supérieure au moyen d'une sélection appropriée. Ce procédé a déjà été préconisé à plusieurs reprises par Georges Watt. Il croit qu'on peut arriver a de brillants résultats par l'étude soigneuse de la plante indigène ou de celle qui a été depuis longtemps acclimatée dans l'Inde. Mais il est possible que les mêmes méthodes appliquées à l'indigotier du Natal, qui a donné d'excellents rendements à Java, permettent d'acclimater également dans l'Inde un plant de valeur tout à fait supérieure.

La plante du Natal est beaucoup plus résistante que celle du Behar et produit une plus grande quantité de feuilles. On dit que les feuilles en sont plus riches en matière colorante que celles de la plante indienne; mais les analyses que j'ai faites n'ont pas confirmé ce point.

Le second objet de nos recherches est intimement lié à la fabrication. Jusqu'ici on a récolté la plante en la coupant au ras du sol. Le pied fournit un nouveau jet de branches feuillues, et, au bout de deux mois environ, on fait une seconde coupe; mais la deuxieme récolte est toujours moindre que la première. Or, M. H. Collingridge a remarqué que si les feuilles seules sont enlevées de la plante, de nouvelles feuilles poussent en peu de temps, et il estime qu'on pourrait ainsi faire quatre ou cinq récoltes de feuilles par saison. Dans ce cas, il faudrait évidemment que les plants fussent espacés les uns des autres d'environ 1 pied; mais le rendement par acre resterait encore deux ou trois fois supérieur à ce qu'il est actuellement.

Mais avant tout, et comme conclusion à ce qui précède, je crois que pour asseoir notre industrie sur une base solide et mettre les planteurs à même de lutter contre l'indigo artificiel, il faudrait que notre personnel fût considérablement augmenté et que l'argent vînt en aide aux agriculteurs pour les mettre sans retard à même de profiter des améliorations indiquées et de toutes les découvertes qui peuvent être faites aujourd'hui ou demain.

Je crois que ce résultat peut être parfaitement atteint en combinant les intérêts de toutes les indigoteries de Behar, ou même de l'Inde entière, à la manière des grands syndicats industriels récemment établis en Angleterre et en Amérique. Je n'ai aucun projet à vous présenter dans ce but; mais j'appellerai votre attention sur quatre syndicats de l'industrie des teintures, tous consommateurs d'indigo, et qui peuvent être pris comme modèles :

1° *The Yorkshire Indigo, Scarlet and Colour Dyers, Ltd.*;

2° *The Bradford Dyers' Association Ltd.*;

3° *The British Coton and Wool Dyers' Association*;

4° *The Calico Printers' Association.*

Chacun de ces syndicats englobe les fabriques d'un grand nombre de maisons travaillant indépendamdamment les unes des autres, mais sous la direction d'un seul Conseil d'Administration.

Enfin, nous reproduirons, en terminant, l'intéressante communication de M. Hancock.

M. Hancock. — Messieurs, en vous donnant mon opinion sur l'avenir de l'industrie de l'indigo au point de vue agricole, je désire vous faire remarquer que mes renseignements sont basés sur les expériences d'une année seulement. Les résultats qui ont été obtenus l'année dernière avec les engrais artificiels étaient très encourageants, et je crois qu'à l'avenir on pourra en obtenir de meilleurs encore, à l'aide des connaissances et de l'expérience acquises l'année précédente. Au point de vue agricole, la position de notre industrie n'est pas satisfaisante. Bien qu'on en ait étudié surtout le côté manufacturier, le côté agricole me semble avoir été beaucoup trop négligé jusqu'ici.

Les conditions des baux varient selon les différents districts, et ce n'est que très rarement que les cultivateurs peuvent changer leur terre tous les ans. Beaucoup, même, ne peuvent le faire que dans des limites assez étroites. En fait, on a été obligé de cultiver l'indigo toujours sur les mêmes terres, sans aucun renouvellement de plantation et sans autre engrais que le résidu d'indigo. On peut se faire une idée de la dépréciation que les terres à indigo ont subie en mettant en parallèle la récolte fournie par un terrain vierge avec celle que fournit une terre fatiguée. Il y a, par conséquent, tout lieu de croire que si l'on traite les terres comme il convient, on obtiendra un rendement supérieur en indigo. Il n'est pas possible de laisser tous les ans la même terre sans engrais. Les meilleurs résultats seront obtenus en combinant l'assolement avec la fumure. Il sera alors possible pour ces conditions, de régénérer en quelque sorte la fertilité des terres, qui auparavant étaient bonnes pour l'indigo, mais qui sont fatiguées par suite d'une culture trop intensive.

Digitized by Google

Les expériences que j'ai faites l'année dernière m'ont montré qu'une terre fatiguée, convenablement fumée, donnait une aussi belle récolte qu'une terre vierge. Le rendement en indigo des terrains actuellement épuisés peut donc être augmenté par l'emploi judicieux des matières fertilisantes.

Dans les circonstances actuelles, il est absolument indispensable de produire une grande quantité d'indigo à bon marché. Réduire la production de l'indigo naturel serait rendre celle de l'indigo synthétique une nécessité matérielle. Dans un certain nombre de cas, il serait peut-être même avantageux d'abandonner les mauvaises terres, et, au moyen de méthodes de cultures perfectionnées, d'augmenter le rendement d'indigo par acre de terre cultivée.

Quant à la question de la fumure, je puis dire que dans la plupart des cas il est possible de cultiver toujours la même plantation sur la même terre, pourvu que les principes nécessaires au développement de la plante lui soient fournis artificiellement. Dans une série d'expériences faites sur une vieille terre à indigo, j'ai constaté les résultats suivants : alors que les terrains non fumés dont on se servait comme comparaison donnaient un rendement de 9 seers, un des terrains fumés donna 22 seers, et, dans un autre cas, 29 seers, contre 17 fournis par la terre non fumée. Il y avait donc augmentation de 140 °/₀ dans le premier cas, et 63°/₀ dans le second. Dans le premier cas il y avait augmentation de 118 °/₀ dans les feuilles, et dans le second, de 40 °/₀, ce qui prouve que dans les deux cas la quantité de matière colorante dans les feuilles avait augmenté. En combinant les résultats de ces diverses expériences, on peut espérer des résultats plus heureux, et je crois que, dans une saison favorable, l'augmentation de rendement pourra atteindre 100 à 120 °/₀.

La culture de l'indigo est une de celles qui présentent le plus d'aléas. Les conditions atmosphériques, la température, les chenilles, etc., peuvent l'affecter à tel point qu'il est toujours impossible de faire des prévisions exactes. Les expériences ont montré que l'indigotier planté sur une terre convenablement fumée pousse plus rapidement que sur une terre non fumée, et qu'il est mieux en état de résister aux maladies. Elles ont également montré que la récolte peut être commencée plus tôt et qu'en général on peut obtenir trois ou quatre coupes, au lieu des deux coupes que l'on pratique aujourd'hui dans le Behar.

La question des assolements soulève la question des cultures indigènes. J'estime que ces dernières pourront donner aux planteurs des revenus suffisants pour leur permettre de vendre l'indigo à bon marché. Je conseille donc de renouveler les cultures d'une façon méthodique.

En ce qui touche aux cultures indigènes, on s'est demandé si le planteur ne ferait pas mieux d'opter pour elles, en abandonnant purement et simplement l'indigo. Je suis d'avis qu'il vaudrait mieux pratiquer ces cultures concuremment avec celle de l'indigo, et les considérer non pas comme des substituts de celle-ci, mais bien comme des auxiliaires. Il y a des terres qui ne conviennent pas à l'indigo, mais qui peuvent très bien convenir aux cultures indigènes. En pratiquant quelques-unes de ces cultures à l'aide d'engrais, et en choisissant de préférence celles qui ont un débouché en dehors du marché local, on pourra réaliser des bénéfices considérables, ce qui réduira d'autant les sacrifices pécuniaires que va nécessiter la restauration de la culture de l'indigo.

Actuellement, les indigènes offrent de fortes primes pour les terres qui ont été fumées avec du résidu d'indigo, et qui conviennent très bien à la culture du tabac. Le résidu d'indigo est, en effet, un engrais, très précieux pour cette culture; mais sa production est limitée. Si donc on pouvait composer un engrais artificiel jouissant des mêmes propriétés que le résidu d'indigo, les planteurs réaliseraient d'importants bénéfices, puisque, ayant à leur disposition deux fumures au lieu d'une — le résidu d'indigo et l'engrais artificiel — ils pourraient ensemencer davantage. Or, la préparation d'un semblable engrais ne présente pas de difficultés, et de nombreux essais faits dans cette voie ont déjà donné des résultats très satisfaisants.

Les diverses cultures que l'on pourrait également entreprendre avec profit sont celles des graines oléagineuses. Au point de vue agricole, j'estime qu'il serait préférable, au lieu de vendre ces graines, de les traiter sur place pour en extraire l'huile. On obtiendrait ainsi un résidu, — le son — qui renferme un principe fertilisant et pourrait être employé à la fumure. Ce son est un excellent engrais, aussi bien pour l'indigo que pour d'autres plantes, et si on s'abstient de l'exporter, on conservera ainsi à la terre une fumure qu'il faudrait, dans le cas contraire, lui fournir artificiellement.

La question des semences est une des plus importantes et doit attirer l'attention de tous les planteurs d'indigo. Jusqu'ici, aucune tentative sérieuse n'a été faite pour obtenir de meilleures graines. Une culture bien dirigée et une sélection soigneuse donneront une meilleure plante qui fournira des rendements supérieurs. Je crois qu'il faudra avoir recours aux semences de l'indigotier du Natal ou de Java; mais il est encore trop tôt pour l'affirmer d'une façon positive, puisque les expériences sont à peine commencées.

Une autre question est de savoir quelle quantité de graines il faudra planter pour obtenir de meilleur résultats. Faudra-t-il semer clair ou sarcler? Les expériences que nous avions commencées l'année dernière ont échoué à cause des chenilles; néanmoins, je suis porté à croire que les planteurs peuvent très bien poursuivre eux-mêmes ces essais en éclaircissant les rangs une fois que la plante sera bien développée.

Pour montrer la possibilité d'amélioration dans ce sens, il n'y a qu'à citer l'exemple de la betterave, dont le rendement en sucre a été considérablement augmenté, grâce à une culture bien dirigée et à une sélection judicieuse. Pour la canne à sucre également, la sélection et la production de nouvelles variétés a permis d'augmenter de 16 °/₀ le rendement en saccharose.

Il est donc démontré qu'il est possible de perfectionner la culture de l'indigo, et, si l'on accordait plus d'attention aux divers points que je viens de signaler, on pourrait produire une grande quantité d'indigo à un prix de revient moins élevé. Tout ce que nous voulons obtenir, par n'importe quelle manière, c'est l'augmentation du rendement en indigo, soit par la production d'un arbuste fournissant plus de matière colorante pour un poids donné de feuilles, soit par la production d'un arbuste donnant un plus grand rendement en feuilles, soit par la combinaison des deux moyens.

Au moyen d'engrais artificiels, nous avons déjà

Digitized by Google

réussi à produire une plante portant plus de feuilles et à extraire de ces dernières une plus grande quantité de matière colorante. Quand, d'autre part, nous aurons une meilleure variété de plante et que nous emploierons une méthode de culture plus perfectionnée, nous pourrons arriver au résultat que nous poursuivons. Mais, pour faire les recherches nécessaire, il faut créer de nouvelles stations agronomiques. En vérité, je ne vois pas pourquoi nous n'obtiendrions pas, avec l'indigo, ce que d'autres ont réalisé pour un grand nombre d'autres cultures.

Enfin, M. Jules Karpelès a clos la discussion en prononçant les paroles suivantes :

M. Jules Karpelès. — Permettez-moi d'ajouter quelques mots aux discussions si intéressantes, mais purement techniques, de cette réunion. Il est peu probable que le conseil si désintéressé donné par le Dr Brunck (le Tolstoï Badois, bienfaiteur de l'Humanité) aux planteurs, d'abandonner la culture de l'indigo, soit suivi de si tôt ; il le sera en tout cas moins tôt que ne l'espérait ce bon docteur. Nous n'avons entendu parler ni de réduction dans la culture, ni de la fermeture d'aucune factorerie de Tirhoot.

M. Hancock vient de nous dire qu'avec un assolement bien entendu le produit ne sera pas affecté, et qu'en fin de compte la récolte d'indigo y gagnera, surtout lorsque le mouvement auquel nous assistons aujourd'hui aura reçu son plein effet. Ce mouvement, je tiens à le dire, doit son origine entièrement à l'initiative de M. B. Coventry, qui entreprit le premier des recherches sur les améliorations de culture de l'indigo, et qui, depuis deux ans, consacre une grande partie de son temps, toute son espérance et toute son énergie à entraîner ses voisins dans la même direction.

NOUVELLES COULEURS

Bleu mélanogène (*Meister*).

(Éch. nos 49 et 50.)

L'échantillon n° 49 a été teint avec 5 °/₀ bleu mélanogène D, 30 °/₀ sulfate de soude, à 80-85° C pendant 1 heure, laver. Fixer et remonter avec 3 °/₀ alun, 0,2 °/₀ bleu méthylène BB et 2 °/₀ ac. acétique. Monter en une demi-heure à 85-90° C, laver et sécher.

L'échantillon n° 50 a été préparé avec 75 °/₀ bleu mélanogène D, 30 °/₀ sulfate de soude, 1 h. à 80 85° C. Laver et fixer avec 5 °/₀ alun pendant 1/2 h. à 85-90° C., laver et sécher.

Brun éclipse G et B (*Geigy*).

(Éch. nos 51 à 54.)

Ces deux nouvelles couleurs soufrées teignent directement le coton sur bain de sulfate de soude (40 gr. par litre) et de sel de soude (2 gr. par litre). Éviter les vases en cuivre. Les bains s'épuisent presque complètement. Le brun B, en teinture directe donne des nuances solides au lavage et à la lumière ; pour la marque G, il faut chromater avec bichromate et 2 °/₀ ac. acétique ; les nuances restent bien vives. Si l'on tient avant tout à la solidité à la lumière, on traite par un mélange de 15 °/₀ bichromate, 15 °/₀ sulfate de cuivre et 2 °/₀ ac. acétique. La nuance, dans les deux cas, est modifiée. La marque B, avec ce traitement, voit augmenter sa solidité au lavage.

Diazo-bleu indigo BR extra (*Bayer*).

Marque équivalente à l'ancien diazo bleu indigo M., mais d'une concentration double.

Noir diamant FB (*Bayer*).

Mêmes bonnes qualités que le noir diamant F, mais nuance sensiblement plus bleuâtre.

Noir Pluton CR (*Bayer*).

Nouvelle marque se rapprochant de l'ancienne G ; elle a plus d'éclat, est plus bleutée, mais non chromée, elle tient moins au lavage. Le bichromate ou le sulfate de cuivre augmente la solidité de la nuance qui devient rougeâtre. Le noir Pluton CR avec la mi-soie, donne des tons gris ; avec la mi-laine, la solidité du noir à la lumière le rend intéressant quand le coton n'est pas recouvert par la laine.

Diazo-noir solide BHX (*Bayer*).

(Éch. n° 44.)

Ce noir diazotable se rapproche des *diazo-noir solide 3B* et *G*, mais il est plus soluble ; son mode de teinture est le même. La nuance directe est déjà solide à la lumière ; on peut la nuancer avec le *Benzobleu solide B* dont on connaît la bonne résistance à la lumière.

Par diazotage et copulation, les nuances sont plus corsées et la résistance au lavage devient excellente. La résistance aux acides est également bonne.

Vert katigène 2 B (*Bayer*).

(*Éch. n° 43*).

Ce colorant sulfuré s'emploie sur bain de sulfate (22 °/₀), de carbonate (1 °/₀) et de sulfure de sodium (2 °/₀). Ce dernier n'est pas indispensable, mais sans lui, la nuance est plus terne.

Digitized by Google

De même un passage en bichromate ou en sulfate de cuivre, bleuit la nuance et la ternit sans augmenter sensiblement la résistance du vert qui, sans ce traitement, est très bonne, comme celle des colorants soufrés.

Un léger remontage avec un vert basique fournit des nuances vives.

Comme le Noir Katigène, les oxydants rongent assez bien en blanc, le vert katigène 2 B.

Rouge palatin au chrome R. — Violet palatin au chrome C *(Badische)*.

La teinture, avec ces colorants, s'effectue sur bain acide en ajoutant d'abord de l'acide acétique, puis de l'acide sulfurique ou du bisulfate de soude; on chrome sur le bain de teinture avec du fluorure ou du bichromate (1 à 1,5 °/₀) une demi-heure à l'ébullition. Pour les nuances claires, l'unisson est plus difficile à obtenir que pour les nuances foncées. Le chromatage atténue la vivacité de la nuance du rouge; mais le rouge non chromé offre moins de résistance aux divers agents.

Le violet palatin au chrome est recommandé pour nuancer les brun, bordeaux et bleu-marine couverts.

Noir au chrome DG et D 2 G *(Kalle)*.

Ces colorants azoïques, présentent une bonne résistance au foulon et à la lumière, supérieure même aux autres colorants noirs solides au foulon de la même maison. Les blancs foulés avec ces noirs ne sont nullement altérés.

La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude 10 °/₀ et acide sulfurique 4 °/₀; après 1 h. d'ébullition, la laine est d'un brun foncé violacé; elle devient noire par un traitement au bouillon pendant 1/2 h. avec 1 °/₀ de bichromate, soit dans le bain même de teinture, soit dans un bain frais.

Le cuivre poli rend le noir rougeâtre, oxydé ou couvert d'un sel il n'a aucune action.

Bleu pour laine *(Kalle)*.

Il convient particulièrement pour la teinture de la laine en écheveaux, en bourre et aussi pour les pièces, car il ne teint pas les lisières ou les fils de coton, mais il faut foulonner légèrement. Sa résistance à la lumière est bonne, sa nuance ne s'altère pas à la lumière artificielle.

La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude (10 °/₀); on entre à 40° C et monte lentement à l'ébullition, en ajoutant 4 °/₀ d'ac. acétique petit à petit; le bain s'épuise complètement. Le chromatage n'altère pas beaucoup la nuance; on peut donc allier à ce bleu d'autres couleurs au chrome.

Le bleu pour laine ne teignant que la laine ou la soie, permet d'obtenir des effets en double teinte, même dans un seul bain.

Brun naphtamine R 2 B et G B. *(Kalle)*.

Colorants directs pour coton, complètent les autres bruns de la même nuance et teignent sur bain de sulfate de soude ou de sel marin. Par diazotage et copulation, par exemple, avec β-naphtol, on augmente la solidité au savonnage.

Sur tissus mixtes (laine et coton ou soie et coton), les bruns naphtamine peuvent s'employer, soit pour arriver à des teintes presque uniformes, soit pour teindre seulement le coton demi-laine, de soie et coton. Dans ce cas, on teint avec addition de savon ou d'un peu de soude; dans l'autre cas, on ajoute au bain 10°/₀ de savon de dégommage, 25 °/₀ sulfate de soude et 5 °/₀ ac. acétique; entrer à tiède et teindre à 90°C.

La marque GB est plus bleuâtre que la marque R 2 B.

Noirs immédiats NB et NG *(Cassella et Manuf. lyon.)*.

Le bain de teinture, dont tout cuivre doit être évité, se monte, pour 100 k. de coton, avec :

Eau	2 000 k.
Sel marin	70 —
Carbonate de soude sec	10 —
Sulfure de sodium	15 —
Noir	18 à 24 k.

La dissolution du cuivre se fait dans l'eau bouillante additionnée de la quantité de sulfure destinée au bain de teinture. Le bain s'entretient avec :

10 à 13 °/₀ de noir	et	5 gr. carbonate de soude.
7 à 8 °/₀ de sulfure.	et	30 gr. sel marin.
Du poids de coton.		Par litre d'eau rajoutée.

Le bain, avec tous ses ingrédients, est porté à l'ébullition, puis on ferme la vapeur et entre le coton bien débouilli et porté soit sur des tiges de fer coudé (*R. G. M. C.*, 1901, p. 86), soit sur de simples bâtons; on donne quatre tours de suite et lisse ensuite toutes les 10 minutes.

A la fin, le coton est exprimé énergiquement, puis on rince à fond immédiatement; la dernière eau de rinçage doit renfermer 2 à 3 gr. d'acétate de soude par lit. d'ammoniaque, ou l'on avive dans l'un des bains suivants, selon le toucher exigé :

1 à 3 °/₀ fécule ou amidon.	1 gr. carbonate soude.
1 à 3 °/₀ saindoux ou coco.	2 a 3 gr. savon.
1 gr. carbonate de soude sec par litre.	1 gr. 1/2 huile soluble.
Cuire ensemble et y maintenir le coton 20 m. au bouillon, sécher sans rincer.	Par lit., maintenir le coton 20 m. à 60-70° C., sécher sans rincer.

Digitized by Google

Les noirs NB et NG n'ont pas besoin, contrairement aux marques V, G et FF, de traitement au chrome, celui-ci augmentant peu la beauté de la nuance. Si l'on veut, toutefois, user de ce traitement, on passe 1/4 d'heure à 90° C. le coton dans :

	Noir bleu.	Noir noir.
Bicarbonate de potasse....	3 %	1,5 %
Ac. acétique.....	3 %	3 %
Alun de chrome.....	»	1,5 %

Au dernier rinçage, ajouter 2 à 3 gr. acétate de soude par litre.

Pour le coton en bourre, on ajoute au bain de teinture 2 % de sulforicinate ; la teinture en pièces s'effectue comme pour les anciens noirs.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 14 décembre 1900.*

Sont présents : MM. Reber, président, Piequet, Benner, Gascard, Balanche, Lailler, Dubosc, Kopp, Serracin, Blondel, Monet, Le Roy.

Le comité procède à la revision d'une partie du programme des prix, pour les arts chimiques. Le libellé des prix est maintenu sans modification jusqu'au prix XXIV.

Le comité exprime le vœu que les plis cachetés déposés au siège de la Société industrielle, soient d'une lisibilité telle qu'ils puissent, lors de leur ouverture, être déchiffrés par les rapporteurs, sans avoir besoin de recourir à leurs auteurs. Il décline à l'avenir toute responsabilité relativement aux plis cachetés dont le contenu serait reconnu illisible par les rapporteurs désignés.

Le comité remercie M. Balanche pour l'aimable don bibliographique, qu'il a fait à la Société, du *Cours de chimie*, de notre concitoyen Nicolas Lemery.

M. Blondel demande que le comité de chimie mette à l'étude les questions pouvant intéresser le « Congrès des Sociétés industrielles et savantes » qui doit s'ouvrir en 1901 sous le patronage de la Société industrielle.

Le comité inscrit dès à présent au programme les questions suivantes : 1° enseignement technique ; 2° le chimiste devant la loi militaire ; 3° dénaturations fiscales en industrie : leurs avantages, leurs inconvénients ; 4° fabrication des carbures métalliques ; 5° l'électrolyse dans la fabrication des produits chimiques ; 6° question des éclairages divers ; 7° production et emploi des températures extrêmes.

Lecture est donnée d'une lettre de notre collègue, M. Jules Garçon, relative à l'*Encyclopédie universelle des industries tinctoriales*, actuellement en préparation sous sa direction. M. Garçon demande que cet ouvrage soit honoré d'une souscription par la Société industrielle. Le comité se déclare en principe tout disposé à accorder à l'auteur ses encouragements, ses félicitations et ses vœux pour cette œuvre intéressante, mais il désire réserver à une date ultérieure l'étude de la question de l'appui financier.

M. A. Dubosc entretient le comité des conditions actuelles de production et de prix de revient du sodium métallique. Le prix de vente s'est abaissé progressivement jusqu'à 2 fr. 50, cours actuel, grâce aux méthodes électrolytiques de fabrication. M. Dubosc insiste sur les emplois avantageux du sodium dans certaines fabrications, et notamment pour la production aisée de l'hydrosulfite. L'emploi du sodium présente l'avantage de ne pas introduire de produits étrangers au cours de la réduction génératrice d'hydrosulfite. M. Le Roy, à propos de la réduction génératrice d'hydrosulfite par les métaux, dit avoir, il y a environ un an, expérimenté la réduction du bisulfite par l'aluminium en lames ou en poudre légèrement amalgamée. M. Piequet déclare avoir en effet été témoin — dans le laboratoire de M. Le Roy — de cette réaction probablement nouvelle. L'auteur se propose de l'étudier à nouveau, concuremment avec M. Dubosc.

M. Serracin indique la possibilité d'employer le sodium métal pour réduire l'acide ruffigallique et, par cette réduction, obtenir une production d'alizarine.

Le comité remercie MM. Dubosc et Serracin de leurs intéressantes communications.

M. Piequet, vice-président du comité, remercie ceux de nos collègues qui ont bien voulu participer au don qui lui a été fait d'une médaille commémorative, à l'occasion de sa promotion au grade d'officier d'académie et au cours du banquet intime du 7 décembre ; il déclare à nouveau avoir été extrêmement sensible à cette marque de sympathie toute spontanée.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/4.

Séance du 28 décembre 1900.

Sont présents : MM. Reber, président, Piequet, Blondel, Benner, Balanche, Gascard père, Kopp, Lecœur, Le Roy.

Le comité achève de procéder à la revision générale du programme des prix pour la partie afférente aux « Arts chimiques ».

Sont modifiés ou ajoutés les prix suivants :

1° Prix XXIV. *Médaille d'or* pour « un système de lampe d'éclairage simple et pratique, permettant de produire et de brûler l'acétylène sans odeurs ou émanations et sans dangers ».

2° Prix XXV. *Médaille d'or* pour une nouvelle utilisation des sous-produits résiduaires du raffinage des pétroles.

3° Prix XXIX. *Médaille d'or* pour un perfectionnement important dans la préparation ou l'emploi des poudres métalliques destinées à l'impression ou à l'imprimerie.

4° Prix XXX. *Médaille d'or* pour une nouvelle application industrielle des gaz liquéfiés et en particulier de l'air liquide, ou pour un perfectionnement dans leurs modes de production.

5° Prix XXXI. *Médaille d'or* pour un nouveau perfectionnement dans la production des températures extrêmes ou une nouvelle application industrielle de ces températures.

Le comité prend connaissance d'un fragment de journal allemand relatif à « l'aluminothermie », qui a été adressé au comité. Le comité prie M. Kien de vouloir bien en prendre connaissance et d'en effectuer la traduction s'il le juge intéressant.

M. le président donne lecture d'une lettre de la chambre de commerce remerciant la Société indus-

Digitized by Google

trielle d'avoir mis à l'étude « un mode de désinfection des tissus de coton employés dans les établissements hospitaliers » et avisant la Société industrielle que les conclusions du rapport présenté au comité consultatif d'hygiène de France sont conformes aux conclusions formulées par notre collègue, M. Piequet, dans la note qu'il nous a présentée à ce sujet. Le comité décide l'impression de cette lettre et du rapport annexe dans la partie bibliographique du bulletin.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

Séance du 18 janvier 1901.

Sont présents : MM. J. Reber, Piequet, Blondel, Courtonne, Hoffmann, Michel, Monet, Balanche, Kien, Kohn, Gasly, Le Roy, Ch. Reber, Kopp, Lecœur, Besselièvre, Buguet.

M. le président lit une lettre de M. J. Garçon, avisant le comité que l'*Encyclopédie universelle des industries tinctoriales*, dont il a assumé la publication, va entrer dans sa période d'exécution. Il sollicite du comité de chimie l'honneur d'une souscription à cet ouvrage. Le comité, reconnaissant l'importance extrême de cette publication et estimant qu'elle est digne de tous les encouragements, émet le vœu que la Société industrielle veuille bien y souscrire. L'abonnement est de 100 francs par an. On souscrit également pour 1 000 francs à l'ouvrage complet.

M Kien donne lecture d'une « coupure » extraite d'une publication allemande, sur l'aluminothermie. M. Kien a bien voulu la traduire sur la demande du comité. Cette méthode permet l'obtention des températures de 3 000° utilisables pour la production de métaux, tels que le chrome, etc., et la soudure de pièces métalliques et diverses applications. Cette question a été traitée dans le *Moniteur Quesneville* (année 1900).

Lecture est donnée, en l'absence de l'auteur, qui s'est excusé par lettre, d'une note de notre collègue, M. Schell, intitulée : « Contribution à l'étude de l'hématoxyline et de l'hématine ». Le comité adresse ses remerciements à M. Schell pour ce travail si intéressant ; il demande la publication au bulletin et un tirage à part pour l'auteur.

Sont examinés les plis cachetés ouverts à la dernière séance :

N° 262. Pli cacheté « sur un procédé électrolytique de fabrication du sulfate de cuivre », par M. L. Brasse.

N° 274. Du même auteur : « Procédé nouveau de purification de la gutta-percha. »

N° 275. « Pour une méthode générale de production du noir d'aniline sur fils isolés ou tissus mixtes », par M. Bonnet.

N° 278. « Procédé nouveau pour rouge d'alizarine sans mordant gras pour tissus de coton », par MM. Picq et Scheurer.

N° 285. « Fabrication de la caséine soluble », par MM. Arnold et Ferdinand Scheurer.

N° 297. « Sur le chromate de chrome », par M. Baldensperger.

Ces plis cachetés sont renvoyés à l'examen de divers membres du comité pour rapports s'il y a lieu.

M. Le Roy, secrétaire du comité, donne lecture d'une proposition rédigée dans les termes suivants :

« Messieurs,

« Notre comité de chimie constitue le principal groupement de chimistes industriels dans la région normande. Il est donc plus que tout autre qualifié pour apprécier la proposition suivante, que j'ai l'honneur de lui soumettre.

« Il y aura cette année cent ans qu'un chimiste industriel de génie, le rouennais Édouard Adam, concevait et inventait le premier *appareil à rectification continue*.

« Rouen, sa ville natale, n'a jamais eu l'occasion de glorifier selon ses mérites ce bienfaiteur de l'industrie, mort en 1808, ruiné et désespéré.

« L'éminent professeur et chimiste Girardin, dès 1836, a protesté contre cet oubli. Notre collègue, M. André Dubosc, vous le soulignait éloquemment dans son intéressante notice sur l'alcool, lue au cours du congrès des chimistes de sucrerie et de distillerie, tenu à Rouen l'an dernier.

« Considérant que la présente année amène l'anniversaire centennal de la découverte d'Édouard Adam ; considérant d'autre part que le « Congrès des Sociétés savantes techniques et industrielles », organisé cette année par la Société industrielle, présente une occasion exceptionnelle, je me demande si l'heure opportuue n'aurait pas enfin sonné pour donner à cet illustre inventeur dans sa ville natale la glorification digne de son génie et de ses infortunes.

« En conséquence, j'ai l'honneur de proposer au comité de chimie de mettre à profit ce concours de circonstances éminemment favorables pour convier la Société Industrielle à prendre l'initiative d'une souscription internationale destinée à ériger dans Rouen (de préférence dans le square Thuileau) un monument commémoratif centennal (buste, stèle, statue) à Édouard Adam.

« Quel que soit l'accueil que le comité réserve à la présente proposition, désireux d'en prendre constat, je solliciterais qu'elle figure *in extenso* au procès-verbal de la séance.

« G.-A. Le Roy. »

Le comité de chimie, après examen et discussion de la proposition, l'adopte à l'unanimité des membres présents. Il décide qu'elle sera transmise à la prochaine assemblée générale de la Société. Le comité émet le vœu que la Société industrielle veuille bien adopter le projet et prenne en main l'initiative de ce projet. Le comité prie M. Le Roy d'élaborer une note sur Édouard Adam et sur la découverte de la rectification continue. Il est en outre décidé qu'un *comité de patronage*, composé des principales personnalités appartenant aux différentes industries et aux commerces des distillations industrielles sera constitué. D'autre part, un *comité d'organisation* proprement dit serait composé des membres du bureau de la société, des bureaux des comités de chimie et des Beaux-Arts. Le président étant M. N..., le secrétaire général du comité M. Le Roy, l'archiviste M. André Dubosc et le vice-trésorier M. Courtonne.

L'ordre du jour de la séance appelle l'élection des membres du bureau du comité de chimie pour 1901.

Sont élus :

Président.....	MM. J. Reber.
Vice-président.....	O. Piequet.
Secré aire.....	G. Le Roy.
Secrétaire-adjoint.....	Gasly.
Délégué à la publicité..	Monet.
— au règlement..	Wallon.
— aux prix.....	Buguet.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

Digitized by Google

MULHOUSE. — *Séance du 17 avril 1901.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Dépierre, Hæffely, Cam. Schœn, Stamm, A. Thierry-Mieg Weber, Wehrlin, Weiss, Oswald; total : dix membres.

La séance est entièrement consacrée à la revision du programme des prix. Les corrections suivantes y ont été apportées :

Prix 21 : Ajouter le mot « suffisante » après le mot « solidité ».

Prix 22 : Supprimé.

Prix 25 modifié comme suit : Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vapeurs, spécialement applicable à la laine, se détachant par simple lavage et composée d'éléments autres que le sel d'étain, l'hydrosulfite, les sulfites et les bisulfites.

Prix 48 modifié comme suit : Médaille d'honneur ou d'argent pour un mémoire traitant du vaporisage des impressions sur coton, laine et soie.

Prix 51 modifié comme suit : Médaille d'argent pour une application nouvelle quelconque de l'électricité dans l'industrie du blanchiment, de la teinture ou de l'impression.

Les autres prix ont été maintenus tels quels.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 8 mai 1901 (1).

La séance est ouverte à 5 heures 50.

Le secrétaire fait part de la mort de M. Abert Pabst, ancien chimiste attaché au laboratoire municipal de Paris, originaire de Colmar, qui avait conservé en Alsace de nombreuses amitiés et était lié avec plusieurs de nos collègues. Il n'a pas oublié la Société industrielle à laquelle il a légué sa balance de précision et différents appareils de physique et de photographie. Le comité adresse à sa famille l'expression de tous les regrets que lui occasionne une mort prématurée.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, J. Dépierre, Cam. Favre, G. Forel, R. Hæffely, Ch. de la Harpe, E. Keller, E, Nœlting, Cam. Schæn, A. Thierry-Mieg, F. Weber, A. Wehrlin, Ch. Weiss, E. Wild, F. Oswald : total : quinze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après rectification des erreurs typographiques.

Réserve sous rouge de paranitraniline, par M. A. Tigerstedt, à Serpouchoff. — La marchandise blanchie est plaquée en β-naphtol et sel d'antimoine ; ainsi préparée, elle supporte un court vaporisage.

On imprime sur cette préparation :

Un blanc épaissi à l'amidon, adragante et bristish gum, et contenant par k. 330 gr. bisulfite 36° B., 12 gr. soude caustique 36° B. et 35 gr. glycérine ;

Un bleu au bisulfite de chrome (bleu dauphin Bayer) ;

Un jaune au bisulfite de chrome (jaune solide au chrome de Berlin).

Après impression, on passe au mather-platt, 1 1/2-2' et puis en diazo.

Le blanc est très supérieur à celui que donne le sel d'étain. Les lavages peuvent se faire en boyau. Les couleurs résistent bien au chlore.

On peut, pour le jaune, ajouter à la solution de naphtol, un aluminate alcalin.

Deuxième procédé. — On peut également ajouter au blanc, de l'albumine et une couleur basique, par exemple l'auramine pour le jaune. Ce procédé est identique à celui qu'a décrit M. A. Brand pour l'enlevage sur le bistre de manganèse. Je l'applique au rouge de paranitraniline non développé.

Troisième procédé. — On introduit dans le blanc, des couleurs diamines avec ou sans albumine, avec un peu de bisulfite de chrome, pour communiquer aux couleurs une meilleure solidité à la lumière et au lavage.

L'examen de ce pli est confié à M. Grosheintz.

Flambage des tissus, système Binder. — Les comités de chimie et de mécanique ont nommé, en juin 1898, une commission chargée d'étudier le nouveau système de flambage proposé par M. Binder. M. Lévy-Spira, membre de la commission, a fait sur cette question une étude très étendue et très consciencieuse. Les autres membres de la commission, n'ayant apporté aucun contingent personnel à ce travail, ont demandé à la Société industrielle, tout en approuvant sans réserves les conclusions de M. Lévy, de faire figurer cette étude au Bulletin, sous le nom seul de son auteur.

Tables des matières des séances du comité. — M. Albert Scheurer présente au comité la table qu'il a dressée, des matières dont le comité de chimie s'est occupé, de 1866 à 1900.

L'impression de cette table est votée.

Chemische Revue über Harz-und Fett Industrie. — Le rapporteur, M. R. Hæffeld, propose, avant de se prononcer définitivement, un abonnement de six mois à cette Revue. — Adopté.

Procédé pour reconnaître la charge de la soie. — M. Romann décrit un procédé permettant de reconnaître facilement la charge de la soie, devenue d'un usage à peu près général; les plus usitées sont celles à l'étain, à l'albumine et au tannin.

Les deux premières se reconnaissent par la teinture en alizarine avec addition de craie. La soie non chargée devient légèrement rosée ; chargée à l'étain, la soie, prend une nuance orangée ; chargée à l'alumine, une nuance rougeâtre ; chargée à l'alumine et à l'étain, un ton intermédiaire, variable suivant les proportions d'alumine et d'étain en présence. La charge au tannin se reconnaît au moyen d'un sel ferrique qui donne la réaction connue.

L'impression de cette note au Bulletin est votée.

Pli cacheté de MM. Binder et Sunder. — Le rapporteur, M. Baumann, conclut à l'impression du pli, ainsi que du rapport. — Adopté.

Rapport de M. Dardel. — M. Dardel a fait au comité de commerce un rapport sur l'opportunité de l'adhésion de l'Allemagne à la convention internationale des brevets. Ce rapport, approuvé par le comité de commerce, est soumis à l'appréciation du comité de chimie avant sa publication. Le comité de chimie en adopte sans réserves les conclusions, jugeant que l'entrée de l'Allemagne dans la convention est désirable à tous les points de vue.

(1) Rectifications à l'épreuve du procès-verbal de la séance du 10 avril 1901 (*R. G. M. C.*, 1901, p. 118) :

1° Dans le corps du procès-verbal (en épreuves) dans l'article qui concerne l'affaiblissement du coton par les acides, travail de M. Albert Scheurer, il est question de l'*acide cyanique*. C'est *sulfocyanique* qu'il faut lire.

2° Dans le titre « Enlevages blanc, soude, glucose, glycérine et sel d'étain sur unis teints en colorants *azoïques basiques...* », il faut lire : « azoïques *ou* basiques » ; même rectification dans le corps du procès-verbal.

Digitized by Google

Demi-réserve au phosphate de chrome sur oxyde de chrome à teindre. — M. Cam. Schœn propose l'impression au Bulletin du pli, ainsi que de son rapport. — Adopté.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 15 mai 1901.

Gallocyanine. — Un travail très étendu, et accompagné de nombreux échantillons, sur les gallocyanines et leurs applications est soumis à l'appréciation du comité par son auteur, M. Charles Vaucher.

Le comité prie M. Nœlting de faire un rapport sur cette étude.

M. Buckowiecki, dans une lettre adressée au président de la Société industrielle, proteste contre la décision prise par le comité de chimie, au sujet de son pli cacheté N° 211 déposé aux archives, sur la proposition de M. Grosheintz.

Réponse de M. Grosheintz.

« Messieurs,

« Dans une lettre du 7 mai 1901 à M. le président de la Société industrielle, M. Buckowiecki proteste contre les conclusions de mon rapport demandant le renvoi aux archives de son pli cacheté ouvert le 13 mai 1901.

« Je ferai d'abord remarquer (1) la tendance de la revendication de M. Buckowiecki qui la fait sortir du cadre de son pli cacheté en ce sens qu'il s'attache maintenant à des points de détails, au lieu de prouver la validité et la priorité de son procédé.

« M. Buckowiecki reconnait cependant que l'idée première d'enlevage sur bleu d'indoïne appartient bien à M. P. Wilhelm, qui imprimait sur ce bleu une couleur composée de dextrine, glycérine et soude caustique.

« Cette seule constation paraitrait devoir être absolument concluante; elle est, du reste, d'accord avec mon rapport.

« Mais M. Buckowiecki ne s'arrête pas à cette constatation irréfutable — dans une deuxième recette il ajoute à la couleur ci-haut du sel d'étain — il forme donc du stannite de soude.

« J'ai mentionné dans mon rapport que l'emploi de ce sel avait été préconisé déjà par J. Brand en 1898, comme rongeant sur rouge de paranitraniline, et ce n'est que tout à fait incidemment que j'ai fait remarquer que la gélidine A convenait parfaitement comme épaississant du stannite de soude, et cela sur l'observation faite par M. Brand qu'il ne connaissait pas de bon épaississant pour ce produit.

« A ce sujet, M. Buchowiecki s'étend très longeument dans sa lettre sur la gélidine dont je préconise l'emploi comme épaississant, il avoue, en fin de compte, ne connaître cet épaississant que de nom. Il se déclare très satisfait des résultats que lui ont fournis la gomme de Sénégal ou la dextrine pour épaissir le stannite de soude — procédé qu'il a pratiqué en grand et que, du reste, je n'ai nullement contesté dans mon rapport — le fait n'ayant en lui-même aucune importance.

« M. Buckowiecki dit ensuite que M. Brand ne mentionne le stannite de soude que comme rongeant sur rouge de para, et ne cite pas les bleus d'indoïne et oxamine.

« Il me semble, Messieurs, que le comité de chimie n'a jamais admis en principe qu'un pli cacheté puisse autoriser la revendication de procédés connus, appliqués simplement à une nouvelle matière colorante, et je vous demande la confirmation de votre première décision.

« H. Grosheintz. »

Le comité se rallie à la manière de voir du rapporteur et vote définitivement le dépôt du pli aux archives.

Exposition universelle. Rapport de M. Dépierre. — M. Dépierre donne lecture de son rapport sur l'Exposition de 1900. Il offre à la Société industrielle, pour le Musée, une collection d'étoffes imprimées de diverses provenances, entre autres, des reproductions très réussies de tissus de différentes époques exécutées par la maison Besselièvre, des impressions japonaises, etc. Le comité lui adresse des remerciements.

Il attire aussi l'attention des assistants sur des panneaux de toute beauté offerts à la Société industrielle, par M. Charles Steiner, de Ribeauvillé.

Ces panneaux japonais, dessinés par M. Arthur Martin, ont figuré à l'Exposition de 1900 dans la vitrine de la maison Steiner. Ce sont de grands sujets à personnages, fond rouge turc, avec enlevages à la cuve décolorante et rehaussés d'or, dont la fabrication est des plus remarquables. On y trouve l'ancienne fabrication classique associée à des ressources nouvelles qui lui donnent une physionomie inconnue jusqu'à ce jour.

Le secrétaire remercie vivement M. Dépierre de son intéressant rapport, dont l'impression est votée. Il prie, en outre, M. Dépierre de bien vouloir en donner lecture à la séance mensuelle.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

INDULINES (Sur des nitro et aminoflav-), par **F. KEHRMANN** et **J. EICHLER** (*Ber.*, **34**, 1210).

Les auteurs résument quelques essais d'où ils concluent que la naphtoflavinduline réagit avec les amines de telle façon que c'est le noyau naphtalique qui est atteint; il y a donc formation de dérivés de la phénanthrorosinduline.

Ils ont aussi nitré la flavinduline et la naphtoflavinduline. Par réduction des corps ainsi obtenus ils préparèrent des colorants verts.

Si l'on nitre pendant cinq à dix minutes au moyen d'acide nitrique fumant, il y a formation d'au moins trois dérivés mononitrés, dont un seul fut isolé à l'état de pureté. Ce dérivé n'est identique à aucune des mononitroflavindulines connues jusqu'ici. Par réduction il donne un colorant vert également inconnu jusqu'à ce jour.

Par réduction des eaux-mères contenant les deux autres dérivés nitrés, on obtient deux aminoflavindulines, dont l'une est identique à celle obtenue par Kehrmann et Kikine; l'autre, qui se forme en très petite quantité, n'a pas encore été étudiée jusqu'ici.

(1) Si j'ai bien compris sa lettre, un peu difficile à lire.

Digitized by Google

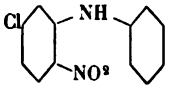
En nitrant modérément la naphtoflavinduline, on obtient un produit que les auteurs ne sont pas encore parvenus à isoler.

Enfin l'action de l'acide nitrique sur la flavinduline se manifeste, après douze heures, par la formation d'une dinitroflavinduline, inconnue auparavant.

M.-A. D.

COLORANTS AZONIUM (Sur les dérivés chlorés des), par **F. KEHRMANN** et **W. HIBY**. (*Ber.*, **34**, 1085).

En réduisant, par le clorure d'étain et l'acide chlorhydique, la **5**-chlor. **2**-nitrodiphénylamine de Lanbenheimer, les auteurs ont obtenu la **5**-chlor. **2**-aminodiphénylamine :



à partir de laquelle ils ont préparé de nouveaux colorants.

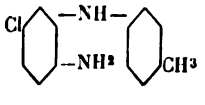
La position para de l'halogène, par rapport à l'hydrogène azinique, rend en effet un échange avec un reste amine possible et les auteurs obtinrent de cette façon des colorants qui se trouvèrent identiques à ceux préparés à l'aide des dérivés non halogénés.

Ces corps sont : le *chlorure* et le *nitrate de la* **3**-*chlorflavinduline* ainsi que la *base* même; le *nitrate du* **3**-*chlorphénylisonaphtophénazonium*, la **3**-*chlorosinduline*, le *chlorure de la* **3**-*chlorphénylrosinduline*, la **3**-*chlor*-p-*tolylrosinduline*, le *chlorure de* **3**-*chlor*-β-*naphtylrosinduline*, le *chlorure de* **3**-*chlor-amino*-p-*tolylrosinduline* à l'état de chlorhydrate.

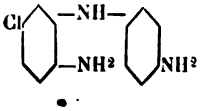
Par l'action d'amines sur ces corps, on obtient des dérivés intéressants : par exemple, l'aniline réagit sur la **3**-*chlorflavinduline* en donnant un colorant semblable à celui préparé à partir de la flavinduline et de l'aniline (D. R. P. 97639); l'acide *p*.-aminosalicylique fournit, à l'état de chlorure, un dérivé, qui, après sulfonation, teint sur mordant d'alumine en bleu verdâtre, et sur mordant de fer en vert.

Dans un deuxième article, **F. Kehrmann** et **H. Müller** (p. 1095) constatent qu'en partant, non plus de la **5**-chlor.**2**-aminodiphénylamine, mais de la **5**-chlor. **2**-aminométhylaniline, les réactions se font plus difficilement : la présence d'un groupe méthyle à l'azote azonium est donc un obstacle plus ou moins absolu à l'échange du chlore contre un reste amine.

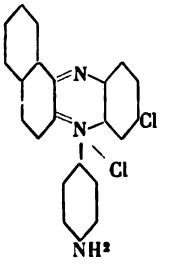
Kehrmann et S. **Kraezler** étudient, dans un troisième article (p. 1102), les dérivés de la rosinduline obtenus à partir de la chlor.-*p*.-tolyldiphénylamine :



et de la chlordiaminodiphénylamine :



Ils obtinrent à partir de ce dernier corps une isorosinduline (n° **14**) inconnue jusqu'ici et possédant la formule :



M.-A. D.

FLUORINDINE (Contribution à l'étude de la), [par **F. KEHRMANN** et **B. GUGGENHEIM** (*Ber.*, **34**, 1217).

Les corps de cette classe connus jusqu'ici offrent, en tant que matières colorantes, de grandes qualités, mais aussi de graves inconvénients : ils sont en effet peu résistants aux acides et au savon.

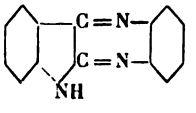
Les auteurs, en introduisant divers groupes appropriés dans leur molécule, sont parvenus dans quelques cas à éviter ces défauts.

Ils préparèrent les composés suivants : chlor-anilino-aposafranine, dichlordiphénylfluorindine, monochlordiphénylfluorindine, monochloromonphénylfluorindine, dianilinodiphenylfluorindine, monanilinodiphénylfluorindine, et nitrodiphénylfluorindine, qu'ils étudient dans cet article.

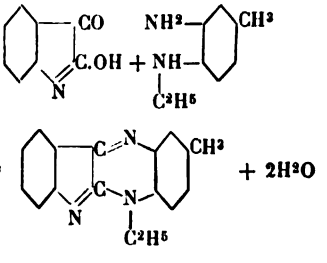
M.-A. D.

ISATINE (Contribution à l'étude de l'), par **L. MARCHLEWSKI** et **L. G. RADCLIFFE** (*Ber.*, **34**,1113).

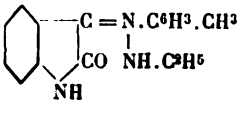
Il est établi que l'isatine réagit avec l'*o*.-phénylènediamine à la façon des dicétones, avec formation d'indophénazine de la forme :



Les auteurs prouvent par cet article, qu'avec les orthodiamines alcoylées, l'isatine réagit non plus comme une dicétone, mais comme une *o*.-hydroxycétone. Ainsi, l'éthyl-*o*.-toluylènediamine se condense d'après l'équation :

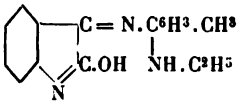


Cette explication est très rationelle : elle admet la formation intermédiaire suivante :

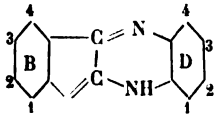


Digitized by Google

corps qui, comme tous les dérivés anhydres de l'isatine, se transpose immédiatement en :



Suivent quelques lignes relatives à la nomenclature des *p*.-indophénazines ainsi obtenues, dont seuls sont connus les dérivés chez lesquels l'hydrogène imide la formule-mère :

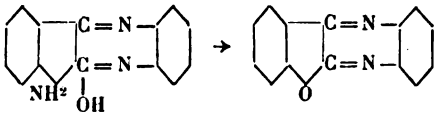


est substitué par un radical monovalent.

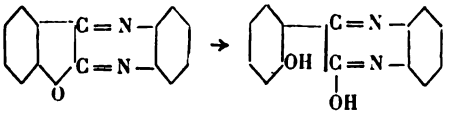
Cette formule suffit ici à résumer cette nomenclature.

Cet article en précède un autre dû à Marchlewski et I. Sosnowski (*Ber.*, **34**, 1108) et intitulé : *Sur la cumarophénazine.*

Le corps obtenu par saponification du produit de condensation de l'acétylisatine avec l'*o*.-phénylènediamine n'est pas, comme on le croyait jusqu'ici, une *o*.-aminophénimesatine. Les auteurs ont observé que cette *o*.-aminophénimésatine, traitée par l'acide nitreux en présence d'acide et d'alcool, ne donne pas, comme on pouvait s'y attendre, la phénimésatine, mais un corps tout différent appartenant à une classe nouvelle de composés, que l'auteur propose de nommer *cumarophénazines*. Ce qu'on tenait pour l'*o*.-aminophéninésatine est d'après lui l'*o*.-aminophénylhydroxyquinoxaline et sa transposition se fait de la manière suivante :



corps se rapprochent de l'indophénazine, d'où le nom proposé par l'auteur. — Contrairement à l'indophénazine, cette cumarophénazine est un corps absolument neutre et assez stable. En le traitant longtemps par les alcalis, il devient alors soluble dans ceux-ci, et donne une solution contenant une dihydroquinoxaline :



Les auteurs ne sont pas encore parvenus à obtenir la transposition en sens inverse.

La dioxyphénylquinoline traitée par l'acide sulfurique concentré accapare un groupe SO^3H en donnant un acide sulfonique, caractérisé, ainsi que ses sels, par une grande facilité de cristallisation.

Le dérivé d'un méthylé de la cumarophénazine s'obtient de la même manière que celle-ci, mais s'en distingue par ses propriétés : La méthylcumarophénazine est blanche, tandis que son homologue inférieur possède une coloration jaune.

M.-A. D.

DIAZOIQUES (Sur l'action des) sur la laine, par M. **JULES BRANDT** (*Bull. Mulhouse* 1901, p. 120).

Dans une note précédente sur la teinture de la laine par l'acide chromotropique et les couleurs engendrées par copulation avec les diazos sur la fibre (1), j'avais observé que les nuances étaient toujours un peu ternies par une réaction secondaire des diazoïques sur la laine.

L'étude de cette réaction forme le contenu de cette note. Quand on imprime sur laine des solutions diazoïques épaissies, ou que l'on plaque la laine avec les solutions aqueuses, il se produit sur la fibre des couleurs dont la nuance varie du jaune au brun, selon la nature de l'amine diazotée employée.

En général, les monoamines dérivées de la série benzénique donnent des jaunes, tandis que les dérivés de la naphtaline donnent des bruns.

Ces couleurs sont fort solides au lavage et au savon. Elles se fixent par simple séchage ; le vaporisage fonce un peu la nuance.

On pouvait, dès l'abord, considérer ces couleurs comme des sels stables formés entre les diazos et l'acide de la laine. Il n'en est rien, cependant ; par action de phénols ou de naphtols alcalinisés, il ne se forme pas trace de colorants azoïques.

C'est l'action des alcalis et des acides sur ces couleurs qui semble le mieux démontrer leur vraie nature.

Les essais furent conduits de la manière suivante : la laine plaquée ou imprimée en diazo fut d'abord séchée, puis bien lavée et traitée, d'une part, par une solution diluée de soude caustique, d'autre part par de l'acide chlorhydrique dilué à froid. Les résultats furent les suivants :

Base diazotée.	Couleurs obtenues sur laine.	Action de HCl.	Action de NaOH.
Aniline	Jaune pâle.	Pas de réaction	Orangé.
Orthotoluidine	»	»	Jaune orangé.
Orthoxylidine	»	Rouge orangé.	Pas de réaction.
Paraxylidine	»	Rouge vif.	»
Métaxylidine	»	Jaune.	»
Paramidobenzaldéhyde	»	Pas de réaction.	Jaune orangé.
Acétylparaphénylène diamine	Nuance tr. pâle.	»	Pas de réaction.
Orthonitraniline	Jaune.	»	Rouge.
Métanitraniline	»	»	»
Paranitraniline	Jaune foncé.	»	Violet rouge.
Benzidine	»	»	Brun rouge.
Dianizidine	Jaune.	»	»
Amidoazotoluène	»	»	»
α-naphtylamine	Brun.	Violet brun.	Pas de réaction.
β-naphtylamine	Brun jaune.	Pas de réaction.	»

Toutes les couleurs virées par la soude reprennent leur nuance primitive par un passage en acide chlorhydrique, de même que les couleurs virées en acide, par un passage en soude.

Il y a donc formation de sel dans les deux cas. Remarquons, d'ailleurs, que les dérivés benzéniques, à l'exception des xylidines, forment des sels avec la soude, tandis que les dérivés du naphtalène forment des sels avec l'acide.

La réaction la plus caractéristique est celle du dérivé de la paranitraniline. Il se forme un sel rouge-violet avec la soude caustique. C'est surtout cette réaction qui me semble indiquer quelle est la nature des couleurs fixées sur le tissu.

D'après les recherches de Meldola et Streatfield (2)

(1) *R. G. M. C.*, janv. 1901.

(2) Meldola et Streatfield, *Journ. of Chem. Society* 1886, 626. — *Berl. Ber.*, 27, 2201.

Digitized by Google

et de Pawlewsky (1), le dinitrodiazoaminobenzène forme un sel violet caractéristique avec la soude ou la potasse caustique, et je crois, sans trop m'avancer, pouvoir conclure que la réaction qui nous occupe a lieu dans ce sens.

Le paranitrodiazobenzène serait, en présence de la fibre, réduit partiellement en paranitraniline, sur laquelle réagirait l'excès de diazo pour former le dinitrodiazoamidobenzène, corps très stable et absolument insoluble dans l'eau, ce qui explique bien la bonne solidité de la couleur au lavage.

Dans tous les cas où la soude fait virer la nuance, la réaction doit s'opérer de même.

Nous avons vu que les xylidines et les naphtylamines présentent la réaction inverse, virage par l'acide. Or il est bien connu que les naphtylamines ne donnent pas de dérivés diazoaminés dans les mêmes conditions que les amines de la série benzénique, mais qu'il y a formation immédiate de dérivé aminoazo.

Ce sont ces derniers qui se forment dans le cas des naphtylamines. La nuance brune obtenue avec α-diazonaphtaline est de l'α-aminoazonaphtalène. L'acide chlorhydrique fait virer la nuance vers le brun-violet, qui est, en effet, la couleur du chlorhydrate d'α-aminoazonaphtalène.

L'acide n'agit pas de même sur le dérivé de la β-naphtylamine. En effet, le chlorhydrate est immédiatement dissocié par l'eau et ne se forme qu'en solution dans l'acide acétique glacial.

Les xylidines sont dans le même cas. Les diazoamidoxylènes sont très peu stables et se transposent presque instantanément en dérivés aminoazo (2). L'acide chlorhydrique vire les dérivés ortho et para en rouge, tandis que le dérivé méta est jaune. En effet, le sel chlorhydrique de l'aminoazoparaxylène est rouge, tandis que le sel du dérivé de la métaxylidine assymétrique est jaune (3).

Pour prouver avec plus de sûreté encore la présence de dérivés diazoaminos sur le tissu, j'essayai la réaction de Witt (4). Je trempai des échantillons teints ou imprimés en diazo dans une solution alcoolique de métatoluyènediamine, puis traitai par l'acide acétique. La coloration caractéristique due à la formation de chrysoïdine fut surtout sensible dans le cas de la paranitraniline, de la benzidine, de la dianisidine et de l'acétylparaphénylènediamine, donc des dérivés parasubstitués.

La conclusion de ces essais est donc la suivante :

Les diazoïques réagissent sur la laine en formant des dérivés diazoaminés ou aminoazo, selon que la base employée forme des diazoamino stables ou non.

Les couleurs ainsi formées sur le tissu sont fixées mécaniquement sur la laine. Comme elles sont insolubles dans l'eau, elles résistent fort bien au lavage et au savonnage. La laine n'intervient dans la réaction que comme substance faiblement réductrice.

Si la laine entrait en réaction avec la couleur même, comme dans le cas des couleurs azoïques, la couleur dérivée de la paranitraniline, par exemple, devrait être rouge-bleu, et celle dérivée de l'α-naphtylamine violet-brun.

Pour bien me rendre compte de l'action réductrice de la laine sur les diazos, j'essayai de la remplacer *in vitro* par différentes substances tirées du règne végétal ou animal. Je mélangeai à froid une solution claire de paranitrodiazobenzène avec la substance à essayer en solution aqueuse, agitai un instant pour bien mélanger et puis additionnai le tout de quelques gouttes de soude caustique diluée.

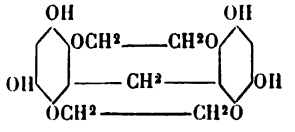
Dans le cas de l'albumine, la gélatine, l'urine, il y avait immédiatement coloration violette; par contre, l'empois d'amidon, de glucose, etc., ne donnaient pas du tout de réaction.

Pour terminer, mentionnons encore que le dinitrodiazoaminobenzène pourrait très bien servir comme indicateur dans l'analyse volumétrique : 1 c. c. environ d'une solution dans l'alcool à 1 $^0/_{00}$ donne une réaction encore très sensible. Je l'essayai, comparativement à la phénolphtaléine, pour tirer une solution de soude caustique contenant 0 gr. 35 *NaOH* par lit. Les résultats furent absolument concordants et le passage du rouge violacé au jaune très facile à saisir.

Le produit est très facile à préparer en grand. Il se forme en assez grande quantité dans une diazotation mal conduite de la paranitralinine, et a souvent donné lieu à des ennuis quand on a commencé à diazoter la paranitraniline dans les usines d'impression.

NOUVEAU MORDANT pour colorants basiques, par M. **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 124).

En faisant réagir un excès d'aldéhyde formique sur la résorcine, en présence d'une faible quantité d'un acide minéral quelconque, on obtient un corps ayant, d'après le Dr Goldschmitt (*Chemiker Zeitung* du 21 février 1900, page 145), la constitution suivante :



Selon l'acide employé et la quantité de ce dernier, le précipité se forme, à chaud, instantanément, à froid, après un repos plus ou moins long.

J'ai constaté que ce produit possède la propriété de fixer avec une grande affinité les colorants basiques, affinité bien supérieure à celle du tannate d'antimoine. Outre les conditions de formation citées plus haut, ce composé prend naissance en chauffant, pendant quelques heures, une solution diluée de résorcine dans l'aldéhyde formique, ou plus rapidement par l'addition d'une fibre quelconque, laquelle commence par se saturer d'une certaine quantité du dérivé en question qui précipitera alors dans le liquide. Il se forme cependant avec une bien plus grande facilité en présence de certains sels métalliques tels que : carbonates, bicarbonates, nitrates, bisulfites, hyposulfites, sulfocyanures, sulfures, permanganates, bichromates et tungstates de sodium ou de potassium. Il se présente sous l'aspect d'une masse blanche, quand l'agent employé comprend de faibles quantités d'acides, rose quand il est en excès, et d'un brun plus ou moins foncé selon la quantité de ces sels en présence. Développé à l'aide d'une fibre, par simple cuisson, il est d'un brun-orange. Grâce à la facilité avec laquelle ce composé se forme, je suis parvenu à le fixer aisément sur la fibre, et les teintures que l'on peut obtenir avec ce

(1) Pawlewsky, *Berl. Ber.*, 27, 1565.
(2) Nœlting et Forel, *Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, 1885, p. 597 et suiv.
(3) *Ibid.*
(4) *Berl. Ber.*, 10, 1309.

Digitized by Google

mordant sont d'un rendement bien supérieur à celui du tannin. Sa solidité est meilleure au savon et à peu près égale à la lumière.

Voici quelles sont les meilleures conditions de mordançage pour obtenir des teintures unies. Préparer la solution suivante :

15 gr. résorcine.
8/10 lit. eau.
2/10 — bisulfite de soude 30° B.
1/8 — aldéhyde formique 11° B.

Laisser reposer 1/2 heure et foularder le tissu. Les pièces ainsi mordancées doivent rester enroulées environ 30 heures dans une cave, puis enroulées en sens inverse pendant le même temps, après cela lavées fortement et teintes. Le colorant tirant très vite, il sera prudent de teindre à froid pendant un temps assez prolongé.

Les échantillons joints au mémoire ont été teints avec un excès de colorant afin d'obtenir le maximum d'intensité.

D'autres sont mordancés en tannin (10 gr. par lit.) comparativement au mordant à résorcine, sulforicinate de soude et formaldéhyde, signalé, d'après de récents essais, dans le rapport de M. Bourry.

J'ai appliqué ce mordant également en impression. La couleur d'impression contient la résorcine et l'aldéhyde formique, le tissu, le sel développateur (10 gr. de sel de soude par lit.). Dans ces conditions, on obtient des nuances plus vives et souvent plus foncées que sur tannin, égales à ce dernier comme solidité au savon, mais la solidité à la lumière lui est malheureusement inférieure. Le peu de stabilité de certaines de ces couleurs d'impression est également à déplorer.

Les colorants suivants : violet méthyle BO, vert Guinée, auramine II, vert brillant crist., safranine B extra, héliotrope méthylène O, bleu de Nil, bleu méthylène, thioflavine T, ont été imprimés d'après la recette suivante :

40 gr. colorant.
1/16 lit. acétine.
5/16 — acide acétique 5° B.
9/16 — gomme 400/1000.
28 gr. résorcine.
7/40 lit. aldéhyde formique.

Les suivants : violet acide solide A2R, R et B, bleu solide acide R, d'après la formule :

40 gr. colorant.
1/16 lit. acétine.
5/16 — eau.
9/16 — gomme 400/1000.
28 gr. résorcine.
7/40 lit. aldéhyde formique.

La rhodamine B et le violet de Rhoduline d'après la recette :

100 gr. rhodamine B.	60 gr. violet rhoduline.
1/4 lit. alcool.	1/4 lit. alcool.
1/16 — glycérine.	1/16 — glycérine.
3/4 — gomme 400/1000.	3/4 lit. épaississant à l'amidon et à l'adragante.
12 gr. résorcine.	18 gr. résorcine.
1/16 lit. aldéhyde formique.	3/32 lit. aldéhyde formique.

RAPPORT sur la note de M. CAMILLE FAVRE, par M. **HENRY BOURRY** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 128).

Le nouveau mordant de M. Camille Favre pour colorants basiques, la méthylène résorcine, est obtenu en faisant réagir l'aldéhyde formique sur la résorcine en solution faiblement acide, ou en présence de certains sels tels que les bisulfites, les nitrites, les carbonates, etc.

Il se forme très rapidement à chaud, et à froid au bout d'un temps sensiblement plus long. Il se présente sous l'aspect d'une masse orange-brun amorphe. Il est insoluble dans tous les réactifs.

Pour le mordançage de la fibre, avec ce nouveau composé, on peut, comme l'indique M. Favre, foularder ce tissu dans la solution de résorcine, aldéhyde formique et bisulfite de soude, et laisser reposer plusieurs heures les pièces ainsi préparées avant de les teindre. Le temps nécessaire à la fixation dépend de la concentration du bain : plus il est concentré, plus la fixation est rapide. On peut aussi plaquer le tissu en solution de résorcine et bisulfite de soude, et passer quelques minutes dans des vapeurs d'aldéhyde formique.

D'après de récents essais, M. Camille Favre recommande le mordançage avec la solution suivante :

2,5 résorcine.
1/40 eau.
1/40 sulforicinate de soude.
1/160 soude caustique à 38°.

Ajouter peu à peu

1/32 formaldéhyde.

laisser reposer un quart d'heure et mettre à 1 lit. Foularder, sécher à la Hotflue, passer en acide sulfurique à 1 °/₀₀, laver et teindre. L'intensité de la nuance et la solidité augmentent avec la quantité de résorcine employée.

Les pièces ainsi mordancées prennent une coloration rosâtre et les teintures obtenues sont d'un rendement un peu supérieur à celui du tannin ; la solidité au savon est très bonne, mais les nuances sont moins vives (sauf, toutefois, pour les rhodamines) que celles obtenues sur tannin-émétique.

L'application de ce mordant en impression donne également des résultats très satisfaisants.

On prépare le tissu en une solution de sel de soude à raison de 10 gr. par lit., et imprime la couleur contenant la résorcine et la formaldéhyde. Cette préparation préalable n'est pas indispensable, seulement les couleurs y gagnent en intensité et en vivacité. Après impression, on vaporise quelques minutes. Un plus long vaporisage est inutile, la fixation est complète après un passage de 10 minutes en mather-platt.

Les nuances obtenues par ce procédé sont aussi vives que celles des couleurs fixées au tannin-émétique ; leur solidité au savon et à la lumière, par contre, est moins bonne et les couleurs se décomposent très rapidement.

Ces quelques observations faites, je vous propose de voter l'impression au Bulletin de la note de M. Camille Favre, suivie du présent rapport.

Digitized by Google

COULEURS AZOÏQUES appliquées au bistre de manganèse, par MM. **FÉLIX BINDER** et **CHARLES ZUNDEL**, pli cacheté déposé le 15 sept. 1899 (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 131).

Le présent pli a pour but de prendre date, sur l'adjonction des couleurs azoïques synthétiques au bistre de manganèse.

Ce procédé permet d'obtenir des fonds brun-rougeâtres, très beaux et très nourris, enluminés par les réserves qui s'emploient couramment dans la fabrication des genres dits « naphtols ».

La paranitraniline donne les meilleurs résultats.

Voici le mode opératoire qui a servi à fabriquer la marchandise dont les échantillons sont joints à ce pli.

Le tissu est préparé en bistre de manganèse, d'après les procédés connus, puis foulardé en solution sodique de β-naphtol. On imprime des réserves en chlorure stanneux, en blanc ou avec addition de colorants au tannin. Le rongeage du bistre s'effectue pendant le passage à la chambre chaude, on l'achève par une exposition des pièces à l'étendage froid (le vaporisage donne de mauvais résultats, à cause de l'altération de la fibre et de la volatilisation partielle du naphtol). On teint en solution de paranitrodiazobenzol (ou en tout autre diazo), on passe à l'eau froide, savonne et rince à fond.

Les produits de décomposition du diazo ont une tendance très marquée à salir le blanc et les enluminages. Les couleurs acquièrent une pureté irréprochable, quand on ajoute au bain du bichromate de potasse ou de soude (environ 20 à 25 gr. par lit.) (1).

On peut accroître la solidité du fond sur la marchandise finie en virant le bistre à l'aide de solutions salines de diverses bases aromatiques, telles que l'aniline, la benzidine, etc. Cependant, ces virages nuisent généralement à la pureté des couleurs d'enluminage.

D'autre part, on obtient des contre-fond virés, dans lesquels la nuance du diazo prédomine, quand on réduit plus ou moins le bistre à l'aide de solutions épaissies de chlorure stanneux ou de bisulfite de soude.

ACIDE LACTIQUE. — Son application au noir d'aniline, par **GOLDOBSKY**. (*Leipzig. Färber Zeitung*, 1901 p. 286). Voy. *R. G. M. C*, 1901. p. 144.

NOIR D'ANILINE. — Procédé de Prud'homme.

Le tissu est foulardé dans un bain monté avec :

a. 4 k. chlorate de potassium ou sodium.
11-12 lit. eau.

b. 1 k. ferricyanure de potassium
7 lit. eau.

c. 775 gr. sel d'aniline.
7 lit. eau.

a b et *c* sont mélangés à froid, puis on y ajoute 95 gr. d'une solution de chlorure de ranadium 1/100, additionnée de 30 gr. d'aniline.

Sécher rapidement (Hotflue).

(1) Ce perfectionnement très important est dû à un fait d'observation personnelle de M. Ch. Zundel.

Enlevage blanc :

2 k. british gum.
3,5 lit. eau.
750 gr. acétate de soude.
500 — carbonate de soude (sol. 30° B.).
250 — bisulfite de soude.

Jaune :

6 k. jaune de chrome.
900-1000 gr. acétate de soude.
5 k. sol. d'albumine.

Vert :

7,5 k. vert Guignet.
1,750 — acétate de soude.
4,500 — sol. d'albumine.

Rouge :

5 — cinabre.
900 gr. acétate de soude.
5 k. sol. d'albumine.

Vaporiser, puis passer dans un bain monté avec du bichromate de potasse, bien rincer, puis sécher.

INDIGO (Régénération de l') contenu dans les cuves épuisées (*Leipzig. Färber Zeitung*, 1901, p. 287).

On ne peut arriver à épuiser complètement une cuve d'indigo; toujours il en reste une certaine quantité en solution et dans le dépôt. Le liquide clair est d'habitude décanté, puis employé pour la préparation d'un autre bain. Quant au dépôt, on peut en extraire l'indigo d'après les trois méthodes suivantes :

1° Dissoudre le dépôt dans de l'acide chlorhydrique : l'indigo obtenu n'est pas pur, il contient encore du sulfate de calcium, des matières organiques, etc.

2° Agiter le précipité avec de l'eau, puis décanter le liquide, qui contient l'indigo blanc. En répétant plusieurs fois cette opération et en exposant ces solutions à l'air, on arrive à retirer la majeure partie de l'indigo du précipité.

3° Faire bouillir le dépôt avec de l'eau, en présence de sulfure d'arsenic et de soude caustique, puis laisser déposer et décanter le liquide clair, qui, au contact de l'air, donnera de l'indigo.

Les cuves préparées avec du zinc et de la chaux ou du bisulfite de soude, ne contiennent que très peu de dépôt. En y faisant passer un courant d'air l'indigo se précipite. Pour le purifier on le lave avec de l'acide chlorhydrique, qui en enlève les dernières traces de zinc et de chaux.

SOIES ARTIFICIELLES (Teinture des), par **MEISTER, LUCIUS ET BRUNING, Hoechst.**

On trempe les soies à une température de 30 à 35° C. Pour les couleurs dianiles ou monte le bain avec 25 % de chlorure de sodium, manœuvre pendant une heure en chauffant jusqu'à 90° C; pour les couleurs Janus ou teint à température ordinaire, en ayant soin d'ajouter le colorant en trois ou quatre fois.

Puis rincer, essorer, cheviller et lustrer. Jamais tordre parce que le fil est bien moins résistant tant qu'il est humide.

Digitized by Google

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Nouvelle méthode d'oxydation d'amines aromatiques en vue d'obtenir des dérivés aminohydroxylés [*Vidal*] (B. F. 307631, 30 janv.-4 mai 1901).

Dans un mélange pâteux de 2 p. sulfate d'aniline et 3 p. d'acide sulfurique à 66° B., on projette, en agitant, du bichromate de potasse finement pulvérisé, jusqu'à coloration bleu intense; la masse, sous l'influence de la réaction, s'échauffe et devient fluide. A ce moment l'aniline, est transormée en paraaminophénol, qui cristallise à l'état de sulfate par refroidissement.

On peut remplacer l'aniline par l'*o*-toluidine, la *m*-toluidine, l'α-naphtylamine ou d'autres amines aromatiques ayant une position para libre vis-à-vis de la fonction amine.

Comme oxydants, on peut prendre des chlorates, perchlorates, persulfates, etc., ou leurs acides ou un courant positif dans une cuve électrolytique, dont le compartiment négatif réduit simultanément le nitrobenzène en aniline.

Procédé pour la fabrication des acides orthooxycarboniques [*E. Schering*] (B. F. 307186, 17 janv.-22 av. 1901).

On mélange le sel alcalin d'un phénol avec du sulfite alcalin et on soumet ce mélange à l'action de l'acide carbonique.

Procédé de préparation des homologues de la xanthine [*C. F. Bœhringer et Sohn*] B. F. 306984, 9 janv.-16 avr. 1901).

Fabrication de produits de condensation des aldéhydes aromatiques avec les anilines [*E. Zuhl et Walter*] (B. F. 304481, 13 oct. 1900-10 janv. 1901).

Réaction des combinaisons d'hydroxylamine sur celles des combinaisons aromatiques qui montrent des combinaisons doubles dans la série latérale.

Production des anhydrides des acides organiques [*Bayer*] B. F. 305696, 24 nov. 1900-25 fév. 1901).

On traite les sels des acides organiques par le chlore en présence de l'anhydride sulfureux.

On dirige un courant de 71 p. de chlore simultanément avec un courant de 64 p. SO^2 sur 328 p. d'acétate de soude anhydre qui se trouvent dans un vase clos muni d'un agitateur. La température à l'intérieur ne doit pas dépasser 20° environ, l'anhydre sulfureux doit toujours être en excès. Les gaz introduits sont absorbés immédiatement en formant de l'anhydride acétique. La réaction terminée, on sépare l'anhydride acétique du mélange par distillation dans le vide. L'anhydride acétique ainsi préparé peut être purifié par une seconde distillation.

Nouveau corps dénommé « Pseudolonone » et ses diverses transformations avec leur application industrielle notamment en parfumerie [*Mme Ve Tiemann, M. Tiemann, Mlles Tiemann*] (add. du 20 oct. 1900-23 janv. 1901 au B. F. 229683).

MATIÈRES COLORANTES.

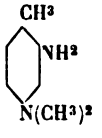
AZOÏQUES. — **Production de colorants nouveaux dérivant de l'acide aminonitrosalicylique** [*Manuf. Lyonn.*] (B. F. 307740, 1er fév.-8 mai 1901).

Dans le B. F. 247790 sont décrits des colorants azoïques dérivant du diazonitrosalicylique (NH^2 : NO^2 : OH : COOH = 1 : 5 : 2 : 3) Babcock (*Berichte*, XII, p. 1345). Ce composé diazoïque avec des acides périaminonaphtolsulfoniques, donne des bleus solides à la lumière et au lavage lorsqu'on les applique sur laine en présence de sels de cuivre. Le point important est que le groupe hydroxyle se trouve en position ortho par rapport au groupe amino, c'est ce qui fait virer la nuance, tandis qne la position du groupe nitro a une influence très sensible sur la nuance elle-même, car sans elle, on n'obtient pas des bleus, mais des violets. Le groupe carboxyle enfin, en position ortho par rapport au groupe hydroxyle, rend ces colorants aptes à former des laques, ce qui explique la solidité au lavage des teintes obtenues.

Avec le **1.8** aminonaphtol **2.4** disulfo on a un colorant teignant en violet rouge la laine en bain acide. Par addition au bain de teinture, de sels de cuivre on a un bleu-indigo, qui, appliqué sur laine chromée, est solide au lavage.

Procédé de production de colorants aminoammoniumazoïques [*Actien Gesell*] (B. F. 301793, 2 Juil. 1900-11 oct. 1901).

Ces colorants nouveaux ammoniumazoïques sont obtenus en combinant la diméthyl-*m*.-toluylènediamine représentée par la formule :



avec certains composés diazoïques et en transformant nettement et sans aucune difficulté les colorants ainsi formés en les dérivés correspondants de l'ammonium par l'action des halogènes alcoylés ou d'autres agents alcoylisateurs.

Ex. I : on dissout 25k,4 de la base libre du colorant, bien sèche obtenue en combinant le diazobenzène avec la proportion équimoléculaire de la diméthyl-*m*.-toluylènediamine, 100 k. de nitrobenzène et on y ajoute 13 k. de l'éther diméthylique de l'acide sulfurique à 15° C., ou mieux en refroidissant légèrement. Le liquide s'échauffe légèrement, et le produit se sépare sous la forme d'une masse cristalline. La réaction est achevée quand le colorant

Digitized by Google

est parfaitement soluble dans une solution aqueuse de carbonate de soude. On élimine le nitrobenzène à l'aide de vapeur d'eau, on rend le colorant alcalin à une température modérée et on filtre pour retenir les parties dudit colorant non transformées. De la solution claire, le carbonate du benzène-azo-amidophényl-triméthylammonium se sépare sous forme de cristaux jaune-orange, aisément solubles dans l'eau avec une coloration jaune et teignant le coton mordancé au tannin en jaune.

Ex. II : 3 k. de la base libre du colorant α-diazonaphtaline diméthyl-*m*.-toluylènediamine sont additionnés, à 15° C., à 5 k. de bromure d'éthyle. La réaction finie, l'excès du bromure d'éthyle est éliminé par distillation, le produit de la réaction est dissous dans HCl dilué et le colorant est précipité par NaCl et $ZnCl^2$ commun et de chlorure de zinc. Il teint le coton mordancé au tannin en jaune-orange.

NAPHTALÈNE. — **Production de tétra et de polyoxynaphtalène et leur application en teinture** [*Badische*] (B. F. 307554, 28 janv., 3 mai 1901).

Pour séparer la naphtazarine des substances qui l'accompagnent, on réduit le mélange en leucodérivés — (polyoxynaphtalènes) — puis on les sépare par différences de solubilités. Ainsi, le tétraoxynaphtalène, c'est-à-dire le leucodérivé de la naphtazarine, se dissout beaucoup mieux dans l'alcool et dans l'eau que le polyoxynaphtalène, ce qui permet de les séparer aisément, Après séparation, on peut retransformer des polyoxynaphtalènes en oxyquinones correspondantes (Zincke, *Annalen*, t. CCLXXXVI, p. 3951). En partant du dinitronaphtalène, on peut en une suite d'opérations, produire et séparer les polyoxynaphtoquinones et arriver ainsi, isolément à la tétra et à la polyoxynaphtaline au lieu du complexe, le noir d'alizarine

Le tétraoxynaphtalène, à lui seul, présente, comme colorant, un intérêt industriel tel que sa transformation en oxyquinone devient superflue; il tire sur la fibre animale, à l'égal des colorants acides, et se combine aux mordants métalliques. Il produit, sur laine non mordancée, des nuances brunes, et sur coton mordancé à l'alumine, des laques jaunâtres qui foncent à l'air. Les agents oxydants et spécialement les chromates les transforment en laques noires solides. Sa solubilité dans l'eau le distingue de la naphtazarine et lui permet d'unir bien. Il résiste au lavage, ne brouse pas, l'intensité de ses teintes est près du double de celles produites par le même poids de noir d'alizarine.

La laque d'alumine de la naphtazaine est violet-rouge sur coton, tandis que celle du tétraoxynaphtalène est noir bleu, après une exposition suffisante à l'air. Le polyoxynaphtalène peut servir à l'impression en noir.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants et de produits intermédiaires de la série de l'anthracène** [*Badische*] (B. F. 292271, 27 août-18 déc. 1900).

Au lieu de bromure ou de chlorure, pur de **1.4'**-diaminoanthraquinone, on peut se servir, avec un effet pareil, des dérivés halogénés des diaminoanthraquinones isomères, soit comme produits isolés, soit mélangés les uns avec les autres (diaminoanthraquinones halogénés peuvent se préparer suivant les procédés des brevets 292271, 294718 ou 286684 du 10 mars 1899).

De la même manière on peut condenser avec des amines aromatiques pour obtenir des substances colorantes, la polychlor-**1-4'** diaminoanthraquinone add. du 21 sept. B. F. 292271, ainsi que les dérivés polychlorés obtenus d'une manière analogue au moyen des diaminoanthraquinones isomères y mentionnés.

Le procédé de préparation des matières colorantes est le même que celui de notre brevet principal 292271 et des additions, sauf pour les polychlorures.

Continuer à chauffer la fonte, jusqu'à ce que sa couleur, qui est rouge au commencement, ait passé au vert bleu et que la nuance ne change plus. En traitant la fonte, après refroidissement, par l'alcool, le colorant est séparé sous forme cristalline. (Pour les réactions, voir le tableau plus loin.)

Ex. II : Introduire en bien refroidissant :

1 k. polychlore de **1.-4**-diaminoanthraquinone :

10 k. d'aniline. Chauffer peu à peu la solution brune à l'ébullition et maintenir à cette température jusqu'à ce que la couleur de la fonte ne change plus. Après refroidissement, mélanger la fonte avec :

30 k. d'alcool ordinaire, faire bouillir et laisser reposer vingt-quatre heures.

Filtrer le colorant déposé et laver avec de l'alcool (produit A). Ensuite, additionner de nouveau la liqueur filtrée de :

30 k. d'alcool, et laisser reposer pendant vingt-quatre heures. Il se dépose un second colorant B.

Production de colorants de la série de l'anthracène [*Badische Anilin* et *Soda Fabrik*] (B. F. 307104, 14 janv.-21 avril 1901).

Les dérivés halogénés des composés amidés de l'anthraquinone réagissent avec les acides sulfoniques des amines aromatiques et même lorsqu'on les chauffe en solution aqueuse. Ceci présente l'avantage de former directement des colorants solubles, même en partant de dérivés d'anthraquinone non sulfonés; d'ailleurs, on peut au besoin en augmenter la solubilité par une nouvelle sulfoconjugaison.

Ex. I: Suspendre dans 20 l. d'eau : 1 k. d'anilidoanthraquinone monosulfonique brut α + β (B. F. 294887), et additionner le mélange de 12 k. de brome (à 3 mol.) et bien agiter pendant douze heures. Précipiter par le chlorure sodique ou potassique, filtrer le dérivé bromé qui s'est déposé, etc.

Chauffer dans un autoclave émaillé à 180° environ : $2^k,5$ de ce produit bromé avec 5 k. de sulfanilate sodique hydraté et 10 l. d'eau, jusqu'à ce que la couleur de la cuite n'augmente plus d'intensité.

Dissoudre la masse dans de l'eau et précipiter au sel marin.

Colorants anthracéniques, acides, variant du bleu au vert [*Badische*] (B. F. 307912, 3 fév.-13 mai 1901.)

On nitre l'anthraquinone méthylée (p. f. 177-179° C.) on réduit les dérivés nitrés et transforme les amino correspondants en alphylaminométylanthraquinones, par chauffage avec des amines aromatiques. Des dérivés aminés ou alphylaminés sont traités par des halogènes, et les produits halogénés sont condensés avec des amines aromatiques, et sulfo-conjugue les taxes de colorants ainsi obtenues.

On obtient ainsi des colorants solides qui teignent, la laine en bain acide en nuances bleu à vert et se distinguent d'une manière caractéristique des colo-

Digitized by Google

rants préparés d'une manière semblable en partant de l'anthraquinone.

Ex. I: Transformer 10 k. de méthylanthraquinone, d'abord en nitrométhylanthraquinone, (*Berichte*, t. XVI, p. 695), puis reduire avec 5 p. de sulfure de sodium cristallisé et 120-150 fois la quantité d'eau.

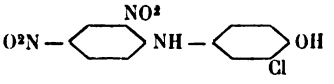
Le dérivé amidé est traité en vase clos par des vapeurs de brome, ou agité à froid en suspension aqueuse, avec trois fois la quantité de brome, ou enfin dans dix fois la quantité d'acide acétique glacial, au moyen de 3 parties de brome.

Le dérivé bromé se dissout, dans l'acide sulfurique ainsi que dans l'aniline, avec teinte rouge, et il fournit une solution cramoisie avec fluorescence jaune très prononcée, quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique additionné d'acide borique.

On chauffe 10 p. de ce dérivé bromé avec 200 p. de *p*.-toluidine, de 1/2 à 2 h. Après refroidissement, additionner le tout de 3 p. d'alcool et éliminer la toluidine en filtrant et lavant avec de l'alcool. Le composé toluidique reste comme résidu et se dissout dans l'acide sulfurique avec teinte violet terne; dans l'acide sulfurique, additionné d'acide borique et modérément chauffé, en violet rouge pur, dans l'aniline chaude en bleu. Traité par l'acide sulfurique monohydraté à une température modérée, ce composé toluidique se convertit en l'acide sulfonique du colorant.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production d'un colorant noir pour le coton** [*Actien Gesell*] (B. F. 306876, 5 janv.-13 avr. 1901.)

On fait bouillir avec une solution aqueuse de soufre et des sulfures alcalins la dinitrochlorooxydiphénylamine représentée par la formule:



Le colorant teint le coton non mordancé, dans un bain contenant du sulfure de soude et du sel commun, en vert noir intense, nuance qui ne subit aucun changement par le traitement subséquent avec le peroxyde d'hydrogène.

Fabrication de matière colorante contenant du soufre [*Geigy*] ((B. F. 306989, 9 janv.-17 avr. 1901).

Par la fusion de matières colorantes azoïques avec du sulfure de soude sec (Na^2S), sans addition de soufre, à une température très élevée (à 300° C. et au-dessus) on obtient des nouveaux colorants teignant le coton non mordancé et variant du brun grisâtre au brun rougeâtre et jaunâtre.

Ex. I: 40 k. de sulfure de soude sec et 20 k. d'oxyazobenzène sont pulvérisés et mélangés intimement et chauffé dans une marmite en fer au-dessus de 300° C., jusqu'à ce qu'une augmentation du colorant n'ait plus lieu; il faut éviter l'entrée de l'air à cause du danger d'inflammation. La fonte se dissout facilement dans l'eau avec une couleur brun rougeâtre teignant le coton non mordancé en brun rougeâtre.

Fabrication d'une matière colorante avec le 1 : 5 dinitronaphtalène [*Comp. Par.*] (B. F. 307087, 12 janv.-20 avril 1901).

50 p. de 1-5 dinitronaphtalène sont dissoutes en remuant dans 400 p. d'ac. chlorsulfonique; on y introduit ensuite de l'hydrogène sulfuré. La solution, d'abord brun clair, devient plus foncée et la température monte d'elle-même de 130 à 140° C. Par refroidissement on évite une température plus élevée et pour compléter la réaction on chauffe finalement la solution pendant cinq heures environ de 110 à 220° C, tout en introduisant de l'hydrogène sulfuré.

On verse la solution sur de la glace, filtre et purifie, par dissolution dans du carbonate de soude. A l'état sec, le produit représente une poudre bleu noir d'un brillant métallique qui est facilement soluble en violet bleu dans l'eau chaude et dans le carbonate de soude en bleu, dans la soude caustique et en brun dans l'acide sulfurique concentré.

Matières colorantes substantives noires [*Soc. Saint-Denis*] (add. du 18 janv.-5 mai 1901 au B. F. 292400).

On remplace une certaine quantité des dérivés amidés, par les dérivés aromatiques nitrés correspondants ou par d'autres dérivés aromatiques nitrés.

Ex. : On prépare (B. F. 292400) 5 à 6 k. du produit de l'attaque d'un sel d'aniline par le chlorure de soufre, puis on ajoute au corps ainsi obtenu 3 k. de paraphénylènediamine et 2 k. de paranitraniline; on élève peu à peu la température et on la maintient pendant 6 h. à 190°, on laisse refroidir légèrement, puis on ajoute 25 à 30 k. de sulfure de sodium cristallisé, on maintient pendant 8 h. à 150-175° en agitant continuellement.

La masse très facilement soluble dans l'eau chaude en noir bleuâtre foncé, cette solution teint le coton non mordancé en noir intense.

Fabrication de matières colorantes contenant du soufre, dérivées de la métatoluylènediamine [*Geigy et Cie*] (add. du 27 déc. 1900-29 avr. 1901 au B. F. 306655).

On remplace l'acide phtalique dans la réaction avec la métatoluylènediamine en présence des alcalis polysulfurés par l'acide thiodiglycolique. Le nouveau colorant ressemble beaucoup (*Berichte*, XVII, p. 2818), à celui de l'acide phtalique.

Fabrication d'un colorant renfermant du soufre, dérivé de la nitroaminoxydiphénylamine et teignant en bleu-noir [*Weissberg*] (add. du 16 févr.-25 mai 1901 au B. F. 297483).

On applique le procédé du brevet principal à l'orthoparadinitroparaoxydiphénylamine. On obtient un colorant semblable, sous le rapport de ses propriétés et sa teneur en soufre à celui décrit.

Production de colorants bleus, teignant le coton sans mordant [*Badische*] (B. F. 308557, 27 févr.-4 juin 1901).

On obtient des colorants bleus de nature essentiellement différente au violet méthylène, en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins les acides dialcoylamino-indophénol thiosulfoniques. En présence de quantités convenables de sulfures alcalins, ces colorants, teignent directement le coton en bleu. On peut teindre aussi en cuve après réduction. Les teintures sont bleues et solides.

Ex. I : Chauffer à 100° environ 50 lit. d'eau ; puis y introduire 50 k. de soufre et 120 k. sulfure de sodium, 50 k. de diméthylaminoindophénolthiosulfonique (dimétyl-*p*.-phénylènediamine thiosulfonique phénol).

Digitized by Google

Porter graduellement à 125° et continuer à chauffer jusqu'à ce qu'une tâte étendue d'eau s'oxyde en bleu intense sur du papier à filtrer.

Étendre d'eau et filtrer. La liqueur filtrée, verdâtre, contient le colorant à l'état de leuco-dérivé et peut, sans autres, servir de cuve pour teindre le coton. D'autre part, on peut oxyder la liqueur filtrée en y insufflant de l'air, par suite de quoi une partie du colorant se dépose. On peut compléter la précipitation au moyen de sel marin, ou même précipiter au sel, sans oxyder au préalable.

Fabrication d'un colorant noir [*É. Kœchlin*] (B. F. 308564, 27 févr.-4 juin 1901).

En combinant la benzidine avec l'orthochlortrinitrobenzène en solution alcoolique en présence de soude caustique et en chauffant avec du sulfure de sodium et du soufre, on obtient un colorant noir de constitution inconnue.

Brevet très court et pas très neuf comme idée.

COLORANTS NATURELS. — **Nouvelle matière colorante, appelée Oleacyanine et son dérivé la gélatine végétale colorée ou non** [*Trottier*] (B. F. 306082, 27 nov. 1900-5 mars 1901).

Extraction. — On dépulpe pour en séparer les noyaux, les fruits bien mûrs de l'olivier sauvage. La pulpe obtenue est reprise par l'eau jusqu'à épuisement du principe colorant. On sépare alors par filtration les particules solides en suspens et on précipite par la chaleur les matières coagulables.

Le liquide clair obtenu est concentré à froid ou à chaud, sans altération de la matière colorante qu'on peut isoler et cristalliser par les moyens ordinairement employés.

Les acides font virer le principe colorant au rouge vif, les alcalins au bleu, l'ammoniaque au vert et on peut l'isoler sous ces divers aspects par les moyens usités.

Applications. — Débarrassée du principe amer contenu dans le fruit, l'oléacyanine permet de colorer les substances solides ou liquides destinées à l'alimentation.

Gélatine végétale pour encollage des liquides. — Si, après épuisemunt par l'eau de la matière colorante, on filtre soigneusement et que l'on concentre à froid le liquide obtenu, tous les principes albuminoïdes coagulables à chaud restent dans le liquide. On obtient ainsi une gélatine fortement colorée ayant sur le liquide la même action que la gélatine d'origine animale et abandonnant au liquide son principe colorant.

Par l'alcool on peut isoler cette gélatine sous forme de gelée blanche.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé de préparation, sur la fibre, de colorants solides au lavage** [*Bayer*] (B. F. 307041, 10 janv.-18 avr. 1901.)

Pour augmenter la solidité au lavage des colorants substantifs fixés sur la fibre, on les traite par la paranitraniline diazotée. En remplaçant ce paranitrodiazobenzène par les diazoïques des dichloranilines, on arrive à une série de nuances caractérisées par leur vivacité plus grande.

Les trois dichloranilines : NH^2 : Cl: Cl — 1-2-4, 1-3-4 et 1-2-5 donnent, au point de vue de la nuance et au point de vue de la solidité, des résultats à peu près identiques.

La primuline, alors qu'avec le paranitrodiazobenzène on avait un jaune rougeâtre dégorgeant sur le blanc, développe avec les dichlordiazobenzènes, un jaune verdâtre très vif, qui résiste au lavage. Le bleu Chicago B. employé avec la paranitraniline diazotée, donne un bleu vert, qui manque de vivacité : les dichloranilines diazotées donnent dans ce cas des bleus verdâtres très purs ; de même le Bordeaux benzonitrol, qui donne un grenat foncé avec la paranitraniline, permet d'obtenir un rouge violacé vif avec les dichloranilines. Dans la série des noirs à la paranitraniline, on obtient également des nuances plus vives et plus bleuâtres.

Perfectionnement dans le traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés pour le coton [*Actien-Gesellschaft*] (B. F. 307255, 21 janv.-24 avr. 1901).

Les agents oxydants en solution alcaline sur les fibres végétales préalablement teintes par les colorants sulfurés les transforment et leur permettent de résister à un traitement continu à l'air chaud et humide. Comme agents oxydants nous nous servons, par exemple, des solutions alcalines de peroxyde de soude, du ferricyanure de potasse, du permanganate de potasse, de l'hypochlorite de soude, ou du chromate de potasse.

I. On prépare le bain en dissolvant dans l'eau de l'hypochlorite de soude et de la soude caustique; les proportions sont dosées de manière que chaque litre du liquide contienne 1 à 2 centimètres cubes de lessive de soude à 40° B. et que la quantité de chlore réactif corresponde à 1/4 °/₀ du poids des marchandises à traiter. On introduit à une température modérée les cotons préalablement teints au noir sulfuré T. On chauffe à l'ébullition, on rince et on sèche.

II. On prépare le bain en dissolvant dans l'eau du chromate neutre de potasse et du carbonate de soude en proportions correspondant respectivement à 2 °/₀ environ et à 5 °/₀ du poids des marchandises à traiter. On introduit les cotons préalablement teints au noir immédiat, on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, on rince et on sèche.

III. On prépare le bain en dissolvant dans l'eau du peroxyde de soude en proportion correspondant à 5 °/₀ du poids des marchandises à traiter. On introduit à la température ordinaire les cotons préalablement teints au noir katigène, on élève graduellement la température, on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, on rince et on sèche.

IV. On prépare le bain en dissolvant dans l'eau du chromate neutre de potasse et de la lessive de soude à 40° B. en proportions correspondant respectivement à 2 °/₀ et à 10 °/₀ du poids des marchandises à traiter. On introduit les cotons préalablement teints au noir sulfuré T, on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, on rince et on sèche.

Procédé de préparation d'une pâte d'indigo très soluble [*Gebruder Flick*] (B. F. 307768, 2 févr.-8 mai 1901).

Afin d'éviter tous les inconvénients de la présence de fortes proportions d'alcalis fixes dans la cuve, on emploie une pâte d'indigo extrêmement riche en

Digitized by Google

indigo blanc obtenu par réduction de l'indigo par des métaux finement divisés (zinc, étain et fer) en présence d'ammoniaque concentrée.

Dans un baquet fermé à barbotteur, on mélange 10 k. d'indigo pur BASF, ou une quantité correspondante d'indigo naturel, avec 4 à 5 k. de zinc en poudre; on remue jusqu'à ce que les deux substances soient mélangées intimement. Tout en continuant de remuer, on ajoute alors lentement et successivement 10 à 12 lit. d'ammoniaque à 25 °/₀, et on remue encore pendant un certain temps, après avoir ajouté la quantité totale d'ammoniaque.

Par suite de l'absence de l'alcali fixe, l'indigo adhère bien plus fortement aux fibres, et on obtient, au moyen d'un seul bain, des nuances très foncées.

Procédé pour éviter l'affaiblissement du coton teint [*Manuf. lyon.*] (B. F. 308238, 18 févr.-22 mai 1901).

En ajoutant au dernier bain de rinçage, ou en incorporant à la fibre de coton par un autre moyen, des acétates, borates et tungstates, ni un magasinage même très prolongé, ni le vaporisage, ni le décatissage n'exercent plus la moindre action nuisible sur la fibre.

On teint 50 k. de coton filé pendant une heure au bouillon dans un bain contenant :

5 kil. de soude;
5 » de sulfure de sodium;
20 » de sel marin;
9 à 10 » de noir immédiat;

on rince et traite sur un nouveau bain pendant une demi-heure au bouillon avec :

1 1/2 °/₀ de bichromate de potasse;
1 1/2 °/₀ d'alun de chrome;
3 °/₀ d'acétate acétique;

on rince et passe directement, ou après avoir savonné dans un bain contenant par litre d'eau :

10 gr. d'acide acétique;
5 à 10 gr. d'acétate de soude.

On lisse pendant quelques minutes, tord ou essore sans rincer et sèche.

Dans l'industrie des tissus mi-laine, on lisse en général du coton teint en nuances solides avec de la laine blanche, et on teint ensuite cette dernière en bain acide.

100 k. d'un tissu, composé d'une chaîne de coton noir teinte avec 10 °/₀ de noir immédiat et traitée après teinture avec bichromate et alun de chrome, et de la laine blanche, sont teints avec 6 °/₀ de noir naphtylamine S du poids du tissu et avec addition de bisulfate de soude. On rince ensuite à l'eau et passe dans un bain contenant 5 gr. d'acétate de soude par litre d'eau. On sèche ensuite directement.

Dans l'industrie des velours de coton, on avive souvent les velours noirs en appliquant à la tresse du bleu de Prusse suspendu dans de l'huile de lin.

L'acide faible, qui se forme par l'oxydation de l'huile de lin, peut déjà devenir dangereux.

L'exemple suivant montre, pour ce cas, l'emploi du nouveau procédé :

50 k. de velours de coton sont teints avec :

12 °/₀ de noir immédiat FF;
6 °/₀ de sulfure de sodium;
10 °/₀ de sel marin.

Après teinture on rince et traite avec :

1 1/2 °/₀ de bichromate de potasse;
1/2 °/₀ d'alun de chrome;
3 °/₀ d'acide acétique.

On rince à nouveau et on passe dans un bain contenant par litre d'eau 5 à 10 gr. d'acétate de soude; on sèche sans rincer.

On applique ensuite le bleu de Prusse en suspension dans de l'huile de lin et on procède de la façon habituelle.

Procédé permettant de rendre imperméables les matières textiles (fibres et tissus) [*Leclerq*] (B. F. 306852, 5 janv.-13 avr. 1901).

Ce procédé consiste à faire passer la matière à rendre imperméable dans une émulsion de savon de cire végétale et dans un bain d'un sel d'alumine.

Procédé pour l'impression des dessins sur bandes de tissus sans fin et autres matières analogues [*Adolf Hoz*] (add. du 25 févr.-3 juin 1901 au B. F. 300668).

Revendications. — Un procédé pour l'impression continue de dessins (dessins faits à la main, images photographiques, etc.), sur rubans sans fin de matière à imprimer (tissus, papiers, etc.), ce procédé consistant à reporter en premier lieu, en couleur grasse, sur la surface lisse d'un cylindre métallique, le dessin à imprimer ; puis à fixer en dernier sur la surface en question, et cela au moyen d'un liquide acide qui agit sur le fond de métal poli, à côté des traits du dessin, de manière à rendre ledit fond poli incapable de recevoir les corps gras; à faire enfin l'impression avec ces cylindres à dessin, moulés dans la machine à imprimer; l'impression dont il s'agit, se faisant en mouillant périodiquement le fond libre du cylindre (c'est-à-dire la partie de sa surface non occupée par les traits du dessin) et en employant des compositions colorantes, contenant en même temps les épaississants gras (vernis à l'huile de lin) et les mordants qui développent et fixent les couleurs.

MACHINES. — **Dispositif et appareil de teinture de coton sur " bobines de bancs à broches "** [*Jean Schmitd*] (B. F. 306164, 11 déc.-12 mars 1901).

La cuve A correspond par le robinet R avec un appareil quelconque produisant le vide et, à la partie inférieure, dessert un ou plusieurs robinets F, débouchant directement au-dessus de cuves correspondantes.

Dans une cuve C est préparé le bain de colorant ou de mordant, suivant le genre de teinture que l'on désire faire.

L'appareil H, suspendu à la poulie P par une corde ou une chaîne S, est amené au-dessus de la cuve C et on le laisse descendre dans le bain de celle-ci.

Cet appareil H est constitué par une caisse métallique de faible hauteur, de forme appropriée et de dimensions correspondant au nombre de bobines de bancs à broches à traiter.

Les fûts creux en bois, sur lesquels se fait le renvidage habituel des mèches de coton, devront

Digitized by Google

être remplacés, pour les besoins de notre procédé, par des fûts ou tubes perforés de fer ou de cuivre.

On établit la communication entre le tube supérieur de l'appareil H et le tuyau inférieur correspondant au récipient A, au moyen d'un tuyau métallique ou, mieux, d'un fort tuyau de

Fig. 129.

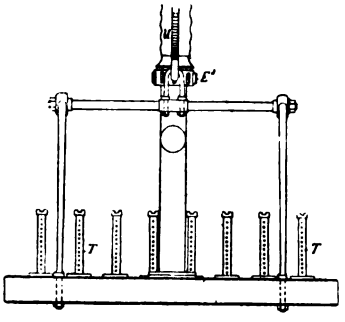
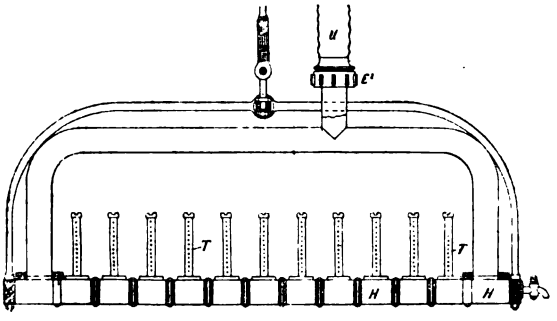
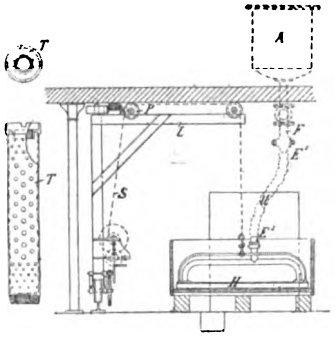


Fig. 130.





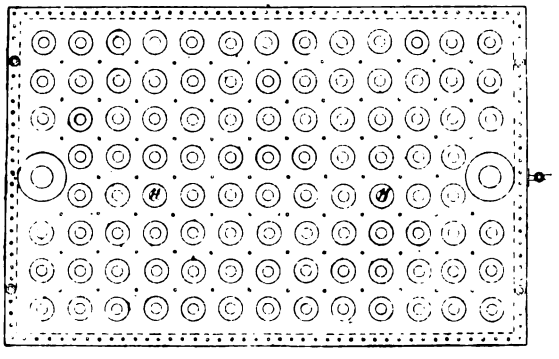
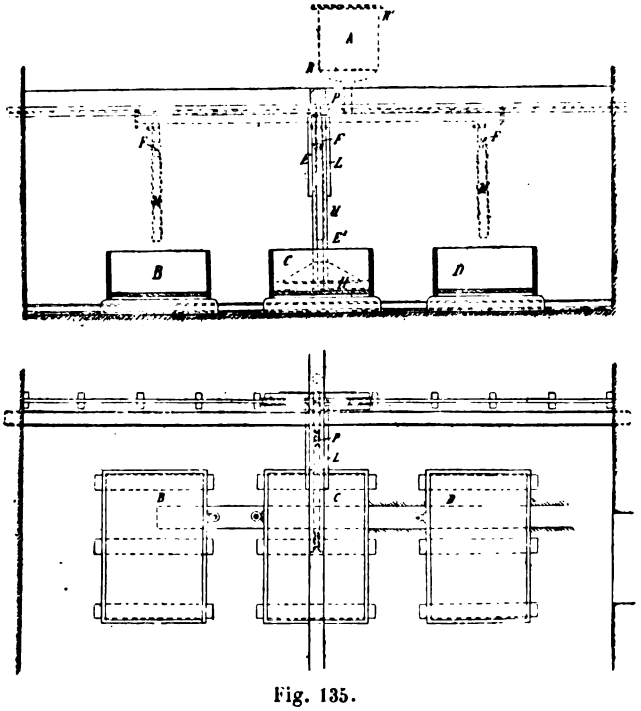


Fig. 137. Fig. 136. Fig. 131.

Fig. 134. Fig. 132.



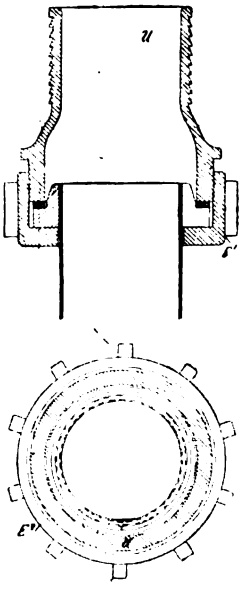


Fig. 135. Fig. 133.

Fig. 129. — Vue latérale en élévation.

Fig. 130. — Vue en coupe transversale ndiquant la caisse et les tuyaux d'écoulement.

Fig. 131. — Vue en plan indiquant les trous-écrou recevant les bobines.

Fig. 132 et 133. — Coupe et plan des tuyaux de communication M.

Fig. 134. — Une élévation latérale de la disposition de teinture.

Fig. 135. — Vue en plan de la même disposition.

Fig. 136. — Coupe transversale de la disposition et de l'appareil.

Fig. 137. — Élévation et coupe du tube perforé.

Digitized by Google

caoutchouc cerclé M par le serrage des écrous E^1 et E^2, et, le vide étant fait en A, on ouvre le robinet F. Par l'effet de la pression atmosphérique le colorant traverse les bobines de l'extérieur vers l'intérieur pour se rassembler en A, en traversant tous les tubes.

Cette opération se termine quand la cuve C est vidée. On ouvre ensuite le robinet R^1 pour laisser entrer l'air, et le liquide, par son propre poids, prend le chemin inverse de tout à l'heure, et retraverse le coton pour remplir de nouveau la cuve C.

L'opération terminée, on dévisse l'écrou E^4, on remonte l'appareil H, et on pousse le chariot-grue L, pour que l'appareil H se trouve au-dessus de la cuve D', et on continue sur d'autant de cuves que les besoins de teinture comportront de bains.

Nouveau procédé et machine pour impression sur tissus à jour ou autres [*Chippier*] (B. F. 306455 19 déc. 1900-22 mars 1901).

La présente demande de brevet a pour objet un procédé et une machine ayant pour but d'obtenir, sur tissus à jour ou autres, une impression d'un effet saillant et précis à l'aide d'un mastic qui, dans les tissus à jour, remplit les vides en formant le le dessin.

1° *Description pour l'opération à la main.*

A cet effet, on emploie deux presses à rouleaux; la première presse est pour les plaques de métal gravé et son rouleau supérieur est garni de drap.

La seconde presse a deux poutrelles placées parallèlement, ayant à leur extrémité deux rouleaux qui, reliés par une toile doublée en manchon, forment ainsi tablier mobile sans fin, en passant par la tangente des rouleaux de la presse, laquelle se trouve au centre.

On se sert de planches de métal gravé au burin ou à l'eau-forte, et on les enduit d'un ou des produits suivants : poudres à base de zinc ou de plomb, telles que : blanc de céruse, blanc de zinc, blanc d'argent, cette ou ces poudres étant délayées à l'essence grasse.

Ces produits peuvent être employés colorés ou non.

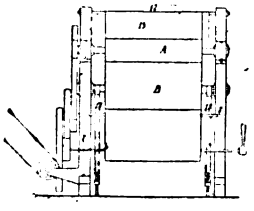


Fig. 138.

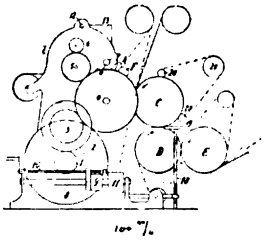


Fig. 139.

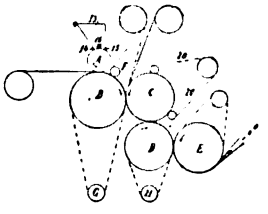


Fig. 140.

On racle ensuite proprement la planche, on la couvre d'une feuille de papier à mouillure prompte et on la fait passer ainsi recouverte dans la première presse. Ceci fait, on retire le papier d'après le métal et on se sert ensuite de la deuxième presse sur laquelle, l'étoffe ou tissu quelconque y étant étendu, on applique le papier en cet état et alors que la matière est encore molle.

Ce papier s'applique soit en son entier, soit en le divisant, pour en répartir les fractions sur une plus grande étendue du tissu. On recouvre le papier d'un linge mouillé en y superposant de la toile cirée.

Il ne reste plus alors qu'à faire agir la presse pour la partie ainsi préparée, et enfin débarrasser le tissu de tous ses argents de préparation.

Pour les tissus à jour, on étend d'abord sur le tablier de la deuxième presse, la toile cirée, le linge mouillé et le papier, puis le tissu que l'on recouvre du papier porteur du dessin, d'un linge mouillé et d'une toile cirée, puis on presse ensemble ces sept corps.

Pour décalquer sur tissus mécaniquement on emploie la machine représentée par les figures 138 et 140.

Machine à teindre les fils en écheveau à chariot mobile et à garnissage en marche [*Paul Aubry*] (B. F. 305739, 27 nov.-25 fév. 1901).

Cette machine comprend une barque de teinture A (fig. 142) garnie d'un double fond B, qui n'occupe pas toute la longueur, mais se raccorde avec les parois de la barque aux extrémités par deux plans inclinés B, percés de trous qui laissent passer le liquide coloré et le répartissent uniformément. Ce double fond présente des étranglements dans lesquels se trouvent des hélices C, qui mélangent et font circuler le bain pendant le garnissage, lequel s'exécute au moyen de récipients mobiles D.

2° Un cadre (fig. 141) constitué par deux traverses F, posant sur les extrémités de la barque, traverses qui supportent en bout des longerons E, sur chacun desquels sont fixés : un fer plat G formant rail du chariot, une crémaillère H qui règle le déplacement de ce chariot, et enfin une galerie I, entaillée d'encoches où posent les porte-écheveaux J, en bois, à section triangulaire.

3° Un chariot reposant sur les rails par quatre galets fous L. Son bâti est formé de trois arcs métalliques M, passant au-dessus et disposés en travers de la barque, entretoisés de chaque côté au moyen de deux longerons N, et de fers qui supportent le mécanisme, de chaque côté du chariot ; celui-ci est ainsi constitué : deux roues dentées, l'une calée O^1, l'autre folle O, sont reliées par une chaîne sans fin ; sur l'arbre P de la roue O, sont aussi calés : un petit pignon qui, par un pignon intermédiaire fixé sur un levier d'embrayage, agit sur la crémaillère H et fait déplacer le chariot et sur une roue dentée réceptrice O, commandée par un arbre intermédiaire R, commandant à la fois les deux côtés du chariot.

La chaîne sans fin est munie de coulisseaux S, guidés, quand ils se trouvent sur le brin supérieur, par une glissière, et portant des ergots destinés à surélever les porte-écheveaux, les dégager de leurs encoches et les reporter dans d'autres chariots. Dans ce mouvement, les taquets du porte-écheveau rencontrent un butoir double T, fixe à volonté, qui lui fait subir un lissage (fig. 143, 144, 145, 146).

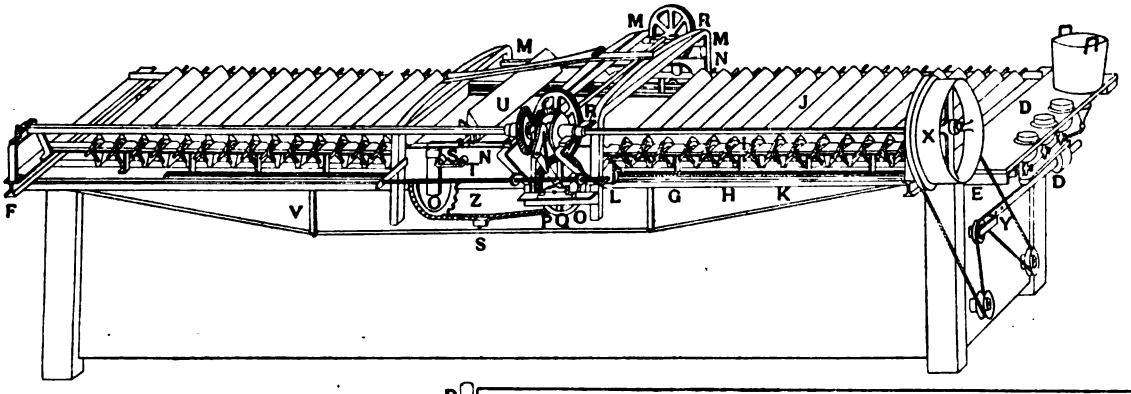
Digitized by Google

L'arbre intermédiaire R est commandé par le train d'engrenages U du changement de marche, qui renverse le mouvement quand le chariot arrive à fin de course.

Fonctionnement. — La transmission commande la poulie X calée sur l'arbre carré V, sur lequel glisse le changement de marche U, porté par le chariot, et formé de deux pignons fous qui peuvent être embrayés alternativement sur l'arbre V.

L'arbre R actionne le mécanisme de chaque côté du chariot par les roues R, et Q. L'arbre P entraîne les pignons à chaîne et produit en outre le déplacement du chariot, déplacement qui est de la distance de deux encoches consécutives de la galerie pendant

Fig. 141.



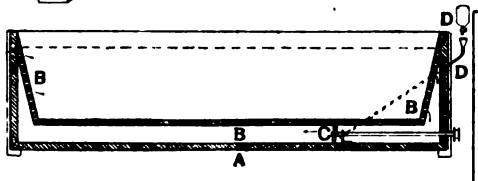


Fig. 142.

Fig. 143. Fig. 144.

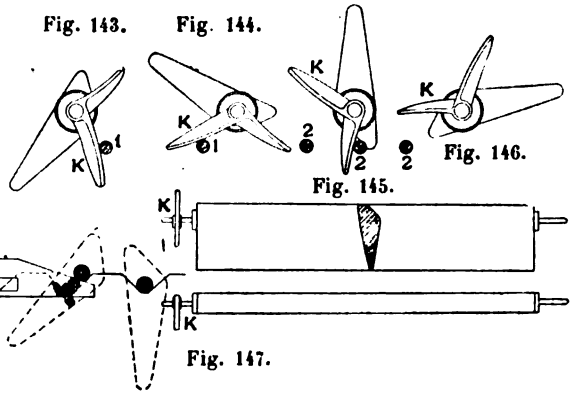


Fig. 146.

Fig. 145.

Fig. 147.

que la chaîne se déroule de l'écartement de deux coulisseaux les ergots des coulisseaux saisissent un porte-écheveau par les bouts, le soulèvent, l'entraînent en sens inverse du mouvement du chariot. Les taquets *K* rencontrent successivement les extrémités 1, 2 du butoir T (fig. 143, 144, 145, 146) qui lui font faire un peu plus d'un demi-tour, lentement d'abord, puis rapidement. Il retombe alors par l'impulsion donnée et, par son propre poids, dépasse sa position d'équilibre, pour y revenir ensuite, après avoir frappé l'intérieur de l'écheveau. Ce mouvement ouvre l'écheveau décolle les fils et évite la formation de nœuds dans la lisse suivante. Puis le porte-écheveau est disposé dans des encoches après avoir été dégagé des ergots par des languettes à coulisse fixées sur les glissières (fig. 147). Quand le chariot arrive à fin de course, la tige 2 butte et renverse la marche. Dans cette course retour, le chariot déplace les écheveaux sans les lisser.

IMPRESSION. — **Couleur pour l'impression chimique** [*Hoz*] (B. F. 306980, 9 janv.-16 avr. 1901).

Couleurs sans mordants pour fibres animales (Rose).

13 gr. rhoduline brillante G (B), à dissoudre dans :
20 c. c. huile tournante coupée 1 : 1.
2 gr. fuchsine G (M) à dissoudre dans
10 c. c. eau distillée. Les deux bains à précipiter avec
1 c. c. acide chlorhydrique 22° B.

La pâte obtenue a filtrer et laver, et le résidu à broyer directement avec :

100 gr. vernis gras à l'huile de lin, marque III (moyenne).

Couleurs avec mordants pour fibres végétales (Chamois).

5 gr. jaune Janus R (M) à dissoudre dans
20 c. c. eau distillée avec
5 gr. sel marin et
0,5 gr. acide acétique
} évaporer et épaissir jusqu'à consistance de pâte;
2 gr. tartre émétique en cristaux;
4 gr. acide gallique (tannin) à dissoudre dans
12 c. c. eau distillée avec
1 gr. acide oxalique
} épaissir jusqu'à consistance de sirop.
100 gr. vernis gras à l'huile de lin, marque III (moyenne); broyer le tout avec soin.

Couleurs alizarines nuancées à l'aniline (Bleu alizarine).

12 gr. bleu alizarine SR à épurer dans
60 c. c. eau distillée avec
6 gr. carbonate de soude
} à filtrer, laver et sécher;
4 gr. bleu de Bâle BB (DH) et
1 — bleu Victoria B (B) à dissoudre dans
20 c. c. eau distillée, épaissir jusqu'à consistance de pâte;
60 c. c. acétate de chrome 20° B. avec
30 gr. amidon à épaissir, à cuir jusqu'à consistance de pâte;
100 — vernis gras à l'huile de lin, marque III (moyenne).
10 — vernis gras à l'huile de lin, marque I (faible).
5 — graisse animale; le tout à broyer soigneusement.

Digitized by Google

Application de couleurs mates ou à reflets métalliques aux étoffes, et effets nouveaux résultant de cette application pour la décoration, les industries du vêtement et autres usages [*J. Jacobson*] (B. F. 307143, 15 janv.-20 avr. 1901).

Les meilleurs résultats et les effets les plus beaux sont obtenus sur les gazes et les mousselines fines.

On peint, ou plutôt on dessine ou on plaque sur l'étoffe choisie le motif à produire, en se servant pour cela d'une matière ou enduit collant quelconque, blanc ou de couleur, par exemple huile ordinaire avec siccatif.

Quand l'enduit est encore frais, on projette dessus par insufflation, des poudres métalliques de même couleur ou de couleurs variées, selon l'effet à obtenir et l'endroit où on les applique.

Impression d'indigo sur laine, soie et coton [*Badische*] (add. du 21 janv.-20 avr. 1901 au B. F. 306137).

On peut remplacer les agents alcalins par des substances capables, au cours de l'opération, de dissoudre le blanc d'indigo. Ce sont, entre autres, l'acétine, la glycérine et le sulforicinate. Ces substances forment avec l'indigo et l'hydrosulfite une couleur d'impression qui se conserve bien et peut s'imprimer directement sur la fibre sans autre préparation.

Ex : Imprimer sur l'étoffe de laine, soie ou coton une couleur qui se compose de :

10 parties d'indigo pur en poudre,
40 — d'hydrosulfite double de zinc et de sodium
200 — d'acétine,
150 — d'eau,
600 — d'épaississement à la gomme (1 : 1).

Après avoir imprimé cette couleur, vaporiser pendant deux minutes environ au mather-platt. Le déverdissage s'effectue de la manière généralement employée dans l'impression d'indigo.

APPRÊTS. — **Procédé d'imperméabilisation des draps, tissus, étoffes, feutres, velours, plumes, fourrures, etc.** [*Pierre Grend et Antoine Bachelard*] (B. E. 307607 24 janv.-4 mai 1901).

Cette invention est relative à un procédé d'imperméabilisation des draps, tissus, étoffes, feutres, velours, plumes, fourrures, etc.

Ce procédé consiste à tremper les draps, les tissus, etc., dans un liquide composé de savon alumine, paraffine et benzène, puis à en effectuer le séchage dans une étuve dont la température est portée à environ 90°.

Après l'imperméabilisation, les draps supportent les teintures alcalines ou acides et sont réfractaires aux taches.

1° Les vêtements neufs, draperies, crêpes, fourrures, etc., sont immergés complètement dans un bain de benzène dans lequel entre 2 à 3 % d'alumine et 1 à 3 % de paraffine suivant les tissus.

2° Pour les vêtements, tissus, etc., ayant déjà servi :

a) Immersion dans un bain d'eau tiède, avec addition de 2 % de savon.

b) Immersion dans un bain d'eau froide avec addition de 2 à 5 % d'alumine (alun 10 p., carbonate de soude, 2 p.).

c) Séchage.

d) Après séchage, immersion dans un bain de benzène contenant de 1 à 3 % de paraffine.

Les vêtements, tissus, etc., neufs ou vieux sont versés dans une étuve dont la température est portée à 90°.

Mode de décoration des tissus plissés [*Crépet, Ratignier et Dumoulin*] (add. du 23 janv.-9 mai 1901 au B. F. 299847).

Les auteurs désirent qu'il soit bien compris que les applications de poudres métalliques ou autres poudres colorées minérales ou végétales, font partie de cette revendication. Ces poudres seront appliquées par les moyens connus, soit en suspension dans un bain, soit sur un enduit adhérent préalablement appliqué sur le tissu. Elles pourront être appliquées sur toute la surface fournie par les arêtes des plis ou sur une partie de cette surface.

Effet de frappage en couleur obtenu sur tous tissus à poils (velours, panne, peluche, velvet, etc.) [*F. du Closel et Blanc*] B. F. 308580 1er mars-5 juin 1901.

Ce procédé consiste à imprimer d'une manière quelconque le tissus à poils avec une substance collante quelconque mélangée de couleurs quelconques (nous employons de préférence une solution de caséine ou d'albumine). Cette substance collante agglutine les poils du tissu et les couche suivant le dessin imprimé ; en même temps elle teint ces poils, grâce à la couleur avec laquelle elle est mélangée.

On obtient ainsi un effet de creux et de reliefs analogue à celui obtenu pour le frappage, et, de plus, ces creux et ces reliefs sont de couleurs différentes.

Si la substance collante est rendue par fixage, vaporisage ou autre moyen, insoluble à l'eau, on peut compléter la décoration du tissu par de l'impression *ad hoc* ; c'est-à-dire qu'on peut faire de l'impression ordinaire sur la partie du tissu dont les poils ne sont pas couchés. On obtient alors un double effet : celui du frappage en couleur et en même temps celui de l'impression ordinaire.

MERCERISAGE. — **Procédé de mercerisation des velours de coton** [*Capron*] B. F. 306837 4 janv.-13 avril 1901.)

Le velours de coton, après tissage, comprend : 1° un fond de soubassement (toile ou sergé) ; 2° un tunnel composé de brides qui seront, plus tard, coupées pour former les pompons de velours. Or le velours après le coupage du tunnel, ne donne pas le résultat désiré, notamment en ce qui concerne l'aspect brillant de la soie.

Le seul moment propice à la mercerisation du velours de coton est après le tissage, avant que le tunnel ne soit coupé pour former le velours.

On continue alors les diverses phases de la fabrication, c'est-à-dire que le tissu est cardé s'il y a lieu, puis coupé, soit à la main, soit mécaniquement ; il est alors débouilli, brossé, roulé, grillé, suivant sa qualité et le genre de marchandise. Il est teint en prenant les précautions nécessaires pour l'obtention de nuances bien unies, puis apprêté, s'il y a lieu, lustré, achevé, etc.

Digitized by Google

LES PRODUITS CHIMIQUES, LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

MATIÈRES COLORANTES

Nous publions quelques renseignements parvenus trop tard pour être insérés dans notre numéro spécial.

JEAN ROD. GEIGY ET Cie

Depuis le 1er janvier 1901 cette maison est transformée en une société par actions ayant pour raison sociale :

Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits, ci-devant Jean Rod. Geigy.

Les chefs sont : MM. J-R. Geigy-Merian ; C. Koechlin ; Dr R. Geigy ; Ch. Geigy,

Directeurs des usines et des laboratoires : Dr F. Sandmeyer, Dr Klaye.

Usines : Bâle (Suisse), Maromme (France), Moscou (Russie), Grenzach (Grand duché de Bade).

La société occupe 24 chimistes, 70 employés et représentants et 450 ouvriers.

Matières colorantes brevetées depuis 1896 par Jean Rod. Geigy et Cie (suite).

NUMÉRO d'ordre.	NOM COMMERCIAL.	COMPOSITION CHIMIQUE ET MODE D'OBTENTION.	DATE de l'invention.
29	*Seloglaucine.*	Chlorhydrate du tétraméthyldiaminoorthochlortriphénylcarbinol.	1896
30	*Setocyanine.*	Chlorhydrate du diéthyldiaminoorthochlorditolylphénylcarbinol.	1896
31	*Setopaline.*	Dérivé de l'acidde benzaldéhyde-*o.*-sulfonique.	1896
32	*Noir diphényle solide.*	Diamidoditolylaminedisazo-γ-aminonaphtolsulfonique-*m.*-toluylènediamine.	1896
33	*Vert diphényle G.*	Benzidine-disazo-orthochlor-*p.*-nitranilin-azo-1.8-aminonaphtol-3.6-disulfonique-phénol.	1896
34	*Vert diphényle 3G.*	Benzidine-disazo-salicylique-orthochlor-*p.*-nitraniline-azo-1.8-aminonaphtol-3.6-disulfonique.	1896
35	*Jaune diphényle solide.*	Nitrosostilbène-disulfonique-azoxy-primuline.	1897
36	*Diphényle citronine G.*	Nitrostilbènedisulfonique-azoxy-benzène.	1897
37	*Noir iso-diphényl R.*	*p*-phénylènediamine-azo-γ-aminonaphtolsulfonique-disazo-*m.*-phénylènediamine-résorcine.	1897
38	*Violet cristallisé.*	Hexaméthylpararosaniline.	1898
39	*Indigo.*	Préparé par l'action du sulfure d'ammonium sur α-anilide de l'isatine.	1899
40	*Orange diphényl RR.*	Nitrosoaminostilbènedisulfonique-azo-aniline.	1899
41	*Diphényle chrysoïne G.*	Nitrosoaminostilbènedisulfonique-azo-phénetol.	1899
42	*Diphényle chrysoïne RR.*	Nitrosoaminostilbènedisulfonique-azo-aniline-azo-phénetol.	1899
43	*Noir éclipse B.*	Colorant sulfuré.	1899
44	*Diphényle caléchine G.*	Nitrosoaminostilbènedisulfonique-azo-aniline-azo-diméthyl-γ-aminonaphtolsulfonique.	1899
45	*Brun solide diphényle G.*	Nitrosoaminostilbènedisulfonique-azo-aniline-azo-phényl-γ-aminonaphtolsulfonique.	1899
46	*Vert diphényle BC.*	Benzidine-disazo-*o.*-chloraniline-azo-1.8-aminonaphtol-3.6-disulfonique-phénol.	1900
47	*Bleu polyphényle G.*	Benzidine-disazo-*o.*-chloraniline-azo-1.8-aminonaphtol 3.6-disulfonique.	1900
48	*Brun éclipse G.*	Colorant sulfuré.	1901
49	*Brun éclipse 3G.*	Colorant sulfuré.	1901
50	*Brun éclipse B.*	Colorant sulfuré.	1901
51	*Bronze éclipse.*	Colorant sulfuré.	1901
52	*Olive éclipse.*	Colorant sulfuré.	1901
		PRODUITS INTERMÉDIAIRES.	
53	*Diméthylparaaminobenzaldéhyde.*	Brevet français 280514.	1898
54	*Thiocarbanilide, hydrocyancarbodiphénylimide, α-anilide de l'isatine.*	Brevet français 291416 et 291359.	1899

LA TEINTURE EN ÉCHEVEAUX ET EN PIÈCES

MM. Chappat et Cie, au sujet de notre relation de leur participation à l'Exposition Universelle (p. 117 du numéro spécial) nous écrivent :

Notre maison ne touche ni de près ni de loin à celle de MM. Guillaumet. Elle est aussi hors concours depuis 1867 ; les plus hautes récompenses aux expositions françaises et étrangères lui ont été décernées, alors que ses collaborateurs d'antan étaient ceux qui dirigent l'usine aujourd'hui. Elle ne doit ses récompenses qu'à ses efforts persévérants, rien de plus.

Ce qui a pu donner lieu à cette confusion de la part de votre rédacteur, c'est qu'un Chappat, ancien employé à l'usine Chappat et Cie, est entré depuis 1897 dans la maison : les fils de A. Guillaumet et Cie.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

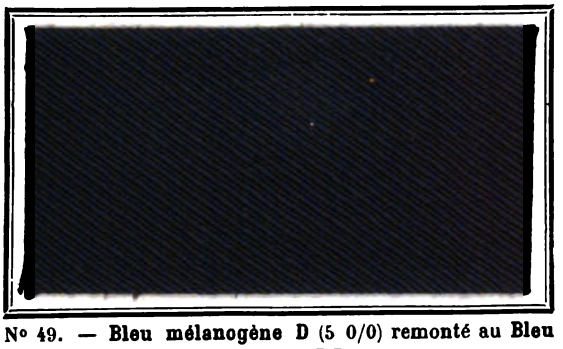
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

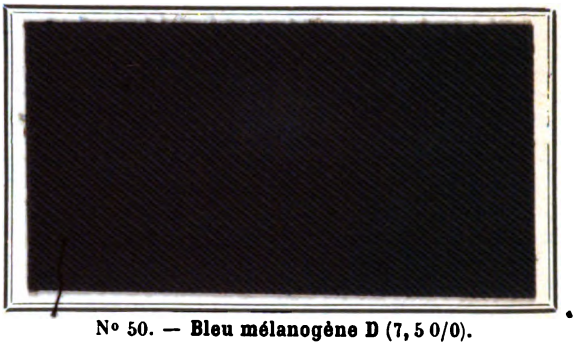
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 55. Tome V. 1er Juillet 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VII.

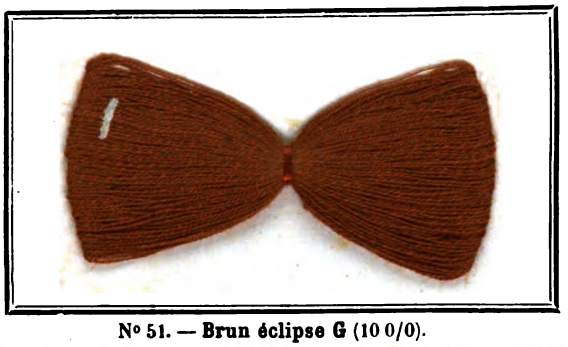


N° 49. — **Bleu mélanogène D** (5 0/0) remonté au **Bleu méthylène B B.**

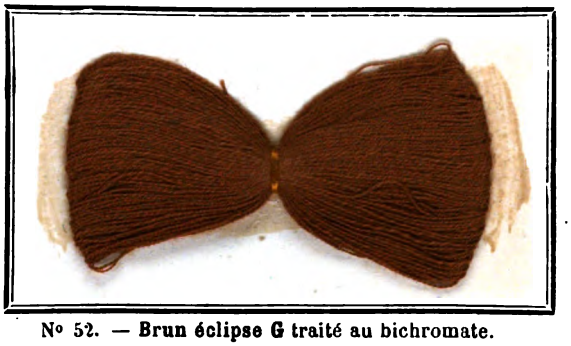


N° 50. — **Bleu mélanogène D** (7, 5 0/0).

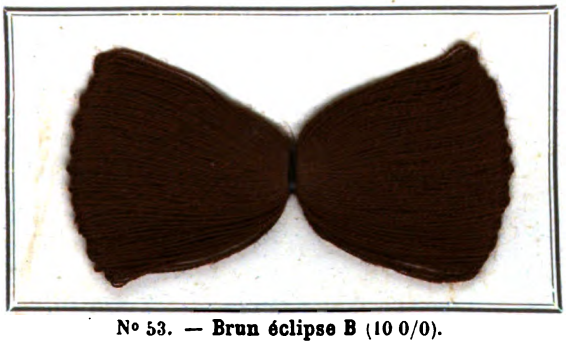
(*Farbwerke v. Meister Lucius et Bruning.*)



N° 51. — **Brun éclipse G** (10 0/0).



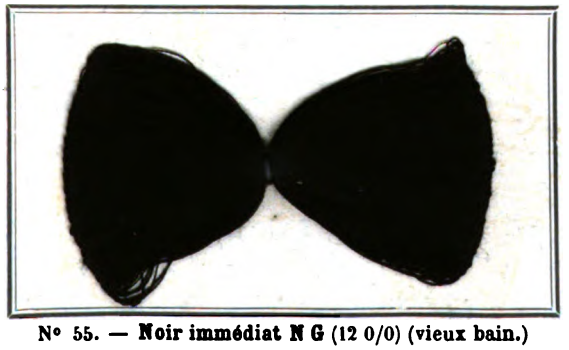
N° 52. — **Brun éclipse G** traité au bichromate.



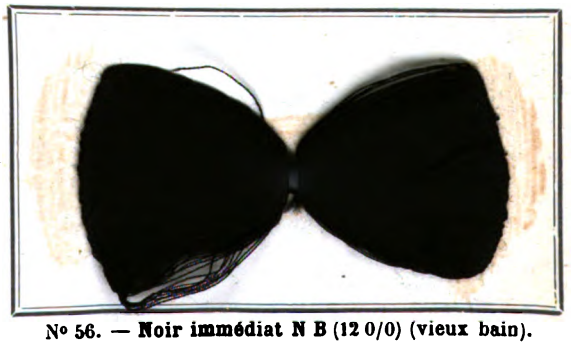
N° 53. — **Brun éclipse B** (10 0/0).

N° 54. — **Brun éclipse B** traité au bichromate.

(*Geigy et Cie.*)



N° 55. — **Noir immédiat N G** (12 0/0) (vieux bain.)



N° 56. — **Noir immédiat N B** (12 0/0) (vieux bain).

(*Cassella et Manufacture Lyonnaise.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 56. — Tome V — 1er août 1901

LE DÉVELOPPEMENT NOUVEAU DE LA CHIMIE DES MATIÈRES COLORANTES A BASE D'ANTHRAQUINONE

Par M. A. BUNTROCK.

RÉPONSE A M. LIEBERMANN

M. Liebermann dit à la fin de ses explications : « Je considère la règle de la teinture à mordants non comme quelque chose de défini, mais comme une partie susceptible de développement de la science dans la branche difficile de la teinture. Des cas contradictoires examinés consciencieusement peuvent élucider et élargir la théorie. » (*R. G. M. C.*, mai 1901, p. 130). Cette remarque me fournit l'occasion de revenir encore une fois sur la règle de Liebermann et von Kostanecki ; en même temps je profite de cette occasion pour mettre en lumière quelques passages de mon travail au sujet desquels M. Liebermann s'est mépris, en le parcourant.

La règle bien connue de Liebermann et von Kostanecki a été d'une grande utilité à l'industrie des matières colorantes à base d'anthraquinone, dans les premières phases de son développement. Cette utilité est évidente. Cependant un certain nombre de représentants de la chimie scientifique, et parmi eux les auteurs des traités de la chimie des colorants ont commis la faute de généraliser la règle et d'élever prématurément cette généralisation au rang d'un dogme. L'industrie des matières colorantes ne s'est pas arrêtée aux dérivés simples d'alizarine, elle s'est développée d'une façon naturelle et elle a produit des miliers de matières colorantes auxquelles la règle établie il y a longtemps ne s'applique plus et qui répondent encore moins aux généralisations des traités de la chimie des colorants.

Car dans nos traités de ce genre, dans tous les chapitres concernant les matières colorantes à base d'anthraquinone, apparaît comme un fil rouge la thèse que seuls les oxyanthraquinones peuvent être des matières colorantes, et que leur utilité technique dépend simplement du fait qu'ils renferment deux groupes d'hydroxyle en position ortho — et cela malgré le développement de l'industrie des matières colorantes à base d'anthraquinone, pendant la dernière dizaine d'années.

Cette façon de voir a failli constituer une entrave pour le développement de la chimie des matières colorantes à base d'anthraquinone, et il était temps de protester contre elle, d'autant plus que MM. Liebermann et von Kostanecki ne semblaient pas avoir l'intention de faire eux-mêmes la rectification qu'implique le développement nouveau. Mes explications données dans la *Revue générale des matières colorantes* visent uniquement les généralisations des traités, comme le constatera n'importe qui veut bien se donner la peine de lire mon article, et j'ai, bien entendu, évité de reprocher ces généralisations des traités à M. Liebermann.

Je n'ai point contesté que MM. Liebermann et von Kostanecki aient établi leur règle pour les anthraquinones hydroxylés ; nul besoin est d'affirmer que cette règle ne peut s'appliquer à des produits ne renfermant pas de groupes d'hydroxyle. Il est vrai que j'ai dit que la règle de Liebermann et von Kostanecki devait se borner aux anthraquinones hydroxylés. Cependant M. Liebermann n'est pas de cet avis et il essaie d'appliquer la règle à d'autres matières colorantes qui, en réalité, ne s'y conforment plus. J'ose qualifier cette tentative de peu heureuse. Je ferai connaître dans la suite mes objections, uniquement en vue d'élucider la question, et non avec l'intention de vouloir anticiper M. Liebermann dans le développement de sa règle.

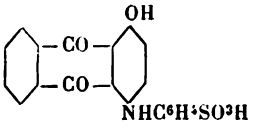
Je suivrai, dans cette discussion, l'ordre choisi par M. Liebermann, à la suite de ma publication antérieure.

1° Le produit de condensation sulfoné de quinizarine et de 2 mol. d'aniline est un colorant précieux pour la laine, bien qu'il ne renferme pas de groupe hydroxyle et ne peut, par conséquent, teindre des mordants. Il va sans dire que

Digitized by Google

cet exemple n'a rien à faire avec la règle sur la teinture à mordants; il sert uniquement à réfuter les généralisations dans les traités, en montrant que des anthraquinones peuvent être des matières colorantes très utiles, quand même ils ne renferment pas de groupes hydroxyle.

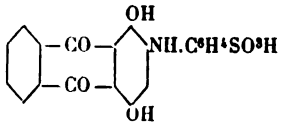
2° Le produit de condensation sulfoné de la quinizarine avec 1 mol. d'aniline :



teint, bien qu'il ne renferme qu'un seul groupe hydroxyle, non seulement la laine non mordancée, mais encore la laine mordancée, la première en bleu foncé, et la laine chromée en vert bleu. M. Liebermann dit à ce sujet que cette matière colorante ne teint la laine chromée que parce qu'elle teint d'une façon générale la laine comme telle ; le mordant de chrome n'aurait rien à faire là dedans et n'altèrerait nullement la matière colorante. Si en effet les teintes obtenues sur la matière chromée sont plus vertes, il faut en chercher la raison dans la couleur verte du mordant de chrome. Cette dernière objection qui vient à l'idée de tous ceux qui se sont occupés purement théoriquement de ces questions, manque de fondement. Sur la laine non mordancée la matière colorante ne produit pas un bleu pur, proprement dit, mais un bleu tirant sur le rouge, tandis que les teintes obtenues sur la laine chromée sont vert bleu, comme je l'ai dit, les différences sont tellement énormes qu'il est impossible que quelqu'un qui a vu les nuances puisse attribuer ce fait à la faible teinte verdâtre que produit sur la laine l'oxyde de chrome lui-même. En outre, les teintures sur laine chromée se distinguent de celles sur laine non chromée par une solidité beaucoup plus grande au foulage. Enfin on notera encore que la matière colorante donne sur le *coton* une laque de chrome bleu vert.

M. Liebermann dit plus loin, si toutefois il est vrai que la matière colorante teigne le mordant de chrome, cela n'invalide nullement la règle, car le sulfogroupe, entré par la sulfonation, pourrait être très bien placé à côté du groupe d'hydroxyle, et ainsi serait réalisée la règle avec cette nouvelle position ortho. Cette objection serait excellente, si le sulfogroupe venant occuper une position voisine de celle du groupe d'hydroxyle, mais il n'en est pas ainsi : il entre dans le reste d'aniline et dans la position para par rapport à l'azote.

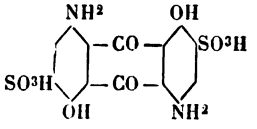
D'autres nombreuses matières colorantes, bien qu'elles ne renferment qu'un seul groupe hydroxyle, manifestent nettement la propriété de teindre les mordants. De plus, le sulfacide du monoanilide de purpurine (D. R. P. 86150 et 84509), qui renferme cependant deux groupes d'hydroxyle, *mais non en position ortho*, et dont la constitution est la suivante :



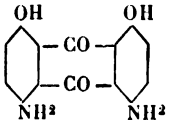
(D. R. P. 98271) teint la laine non mordancée en rouge et la laine mordancée au chrome en violet intense. Sur le coton, cette matière colorante forme également des laques d'alumine rouges et des laques de chrome violet noir. La différence entre les teintures sur la laine non mordancée et mordancée est encore beaucoup plus marquée avec la matière colorante isomère de la D. R. P. 116867.

Il est donc établi incontestablement que les oxyanthraquinones, quand même ils ne renferment qu'un seul groupe d'hydroxyle, et les anthraquinones polyhydroxylés quand même ils ne renferment pas de groupes d'hydroxyle dans la position ortho, teignent des mordants, contrairement à la régle Liebermann Kostanecki.

3° Le diaminoanthrarufinesulfone :



et le diaminochrysazinedisulfacide qui a une constitution analogue, teignent aussi bien les fibres non mordancées que les fibres mordancées, dans ce dernier cas aussi en formant des laques. D'après M. Liebermann, ce fait ne contredit nullement sa règle, si on l'*élargit* en admettant qu'un sulfogroupe puisse également prendre la place de l'un des deux hydroxyles exigés par la règle. Dans ce cas, analogue à celui signalé plus haut, un sulfogroupe et un groupe d'hydroxyle se trouveraient de même en position ortho et concourraient à la formation des laques. On verra certainement avec satisfaction que M. Liebermann essaie de développer sa règle et de l'accommoder aux conditions données. Pourtant, dans ce cas, il convient de remarquer que, jusqu'ici, rien dans la chimie des colorants ne justifie l'attribution au sulfogroupe d'une propriété de former des laques et notamment que, de plus, la *p.*-diaminochrysazine :



par exemple, *qui ne renferme point de sulfogroupes*, teint la laine chromée en belles nuances vert bleu, tandis qu'elle teint la laine non mordancée en bleu rougeâtre. (Voy. D. R. P. 100138). Il ne faut pas attribuer au sulfogroupe une influence sur la formation des laques, telle que M. Liebermann la suppose.

Digitized by Google

Je crois avoir répondu ainsi à toutes les objections de M. Liebermann et je ne vois aucune raison pouvant justifier la présomption de M. Liebermann d'avoir réfuté mes notes d'introduction publiées par la *Revue générale*. Après comme avant, je suis d'avis que la discussion scientifique des matières colorantes à base d'anthraquinone, si toutefois elle est destinée à instruire ceux qui s'intéressent à la chimie des couleurs et à être ainsi profitable à l'industrie des matières colorantes elle-même, doit enfin être dirigée dans une autre voie.

Il serait peut être avantageux d'adopter pour une dissertation globale de toutes les matières colorantes à base d'anthraquinone un ordre d'idées analogue à celui que j'ai déjà indiqué en quelques mots antérieurement ailleurs (*Lehnes Färber Zeitung*, 1901, p. 179).

On divise le grand nombre de dérivés d'anthraquinone, qui se distinguent par des propriétés colorantes très précieuses, en trois classes : 1° les anthraquinones hydroxylés seulement; 2° les anthraquinones hydroxylés et aminés et 3° les anthraquinones aminés seulement. On a constaté que parmi ceux qui entrent dans la première catégorie, les dérivés hydroxylés seulement, ont seuls de réelles propriétés colorantes ceux qui renferment au moins deux hydroxyles dans la position ortho; ils ne teignent que les fibres mordancées. Les anthraquinones hydroxylés et aminés à la fois de la deuxième catégorie teignent aussi bien des fibres animales et végétales mordancées que la laine et la soie non mordancées; il n'est pas indispensable qu'ils renferment des groupes d'hydroxyle en position ortho. Les matières colorantes de la troisième catégorie, les anthraquinones aminés seulement ne teignent que les fibres animales non mordancées.

Je pense que M. Liebermann peut adhérer à cette restriction de sa règle. Pour compléter plus tard ses données, il faudrait sans doute tenir compte des faits énoncés ci-dessus. Bien entendu, un tel développement, s'il doit résister à toutes les objections devra être basé non seulement sur des réflexions théorique mais encore et notamment sur des travaux expérimentaux. M. Liebermann qui, d'une façon excellente, a développé et appuyé de ses conseils l'industrie des matières colorantes à base d'anthraquinone, dont il a contribué à la fondation, sera, maintenant que cette industrie s'est montrée viable et pleine d'essor et qu'elle est arrivée à se diriger seule, certainement appelé le premier à contribuer à son développement théorique. Mais alors il sera aussi nécessaire de mettre d'accord avec les résultats obtenus avec la littérature des brevets qui, actuellement, est devenue presque la seule source dans laquelle peut puiser le chimiste-coloriste, et à cet effet, je viens solliciter l'assistance de M. Liebermann.

BUNTROCK.

***

Je n'ai pas à intervenir dans l'intéressante discussion qui s'est élevée entre MM. Liebermann et Buntrock, mais ce dernier me permettra une simple observation, au sujet de son affirmation que « les auteurs des traités de la « chimie des colorants ont commis la faute de « généraliser la règle de Liebermann et v. Kosta- « necki et d'élever prématurément cette généra- « lisation au rang d'un dogme, et que cette façon « de voir a failli constituer une entrave pour le « développement de la chimie des matières colo- « rantes dérivées de l'anthraquinone ».

J'ignore à quels auteurs M. Buntrock fait allusion et je n'ai pas d'ailleurs mission de défendre mes confrères, mais je tiens personnellement a montrer que dans mon *Traité des matières colorantes* je suis resté dans le sens exact de la règle de Liebermann et v. Kostanecki, telle qu'ils l'ont établie pour les dérivés hydroxylés de l'anthraquinone.

En effet, dans toute la première partie du chapitre XVII, p. 1305, je parle uniquement des *dérivés hydroxylés* de l'anthraquinone, et je définis les couleurs de ce genre (p. 1307) comme résultant « de l'introduction dans l'anthraqui- « none des deux groupes OH en *ortho* et placés « également en *ortho* d'un groupe CO de l'anthra- « quinone. Cette condition est indispensable ».

Je ne crois pas, depuis l'époque où ces lignes ont été écrites, qu'un fait quelconque soit venu infirmer cette façon de voir, qui, je le répète, s'applique aux dérivés hydroxylés et pas à d'autres. Que les aminohydroxyanthraquinones, dont les formules ont été établies depuis, ne répondent plus à cette règle, il n'y a rien d'extraordinaire à cela, je n'ai jamais prétendu le contraire, pas plus que je n'ai dit que les colorants hydroxylés de l'anthraquinone fussent les seuls à prévoir dans ce groupe.

Je me suis limité à ceux-ci parce que, à cette époque, on n'en connaissait pas d'autres dans la littérature, bien que les brevets des colorants aminohydroxylés fussent déjà pris, mais leur constitution n'était pas encore publiée.

Je n'ai donc pu, sous ce rapport, entraver l'essor de la chimie des matières colorantes d'anthraquinone, ce dont j'aurais été désolé, et je tenais à le prouver.

Je me rallie d'ailleurs complètement à la division en trois classes indiquée par M. Buntrock pour les colorants dérivés de l'anthraquinone: colorants hydroxylés, colorants aminés, colorants hydroxy-aminés. Pour la première classe, la règle de MM. Liebermann et v. Kostanecki reste absolument intacte, et je n'aurai rien à changer, sous ce rapport, dans la prochaine édition de mon *Traité*... à moins de découvertes nouvelles.

LÉON LEFÈVRE.

Digitized by Google

SYNTHÈSE D'UN COLORANT DÉRIVÉ DE L'HEXAMÉTHYLTRIAMINODIPHÉNYLÈNE-PHÉNYLMÉTHANE

Par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

Ces recherches ont été entreprises en vue d'obtenir des leucobases et des colorants dérivés du phénylfluorène ou du diphénylène-phénylméthane :

$$C^6H^5.CH\begin{cases}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{cases}$$

par diazotation des dérivés orthoaminés correspondants du triphénylméthane. Ces recherches nous ont été suggérées par les réactions suivantes, signalées dans la littérature chimique :

1°. O. Fischer et H. Schmidt (*Ber. deut. chem. Ges. t.* **27** p. 2 786), observent la formation du fluorène comme produit secondaire dans la diazotation du l'*o*.-aminodiphénylméthane :

$$CH^2\begin{cases}C^6H^6\\C^6H^4.N.NCl\end{cases} = HCl + N^2 + CH^2\begin{cases}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{cases}$$

2° Staeder (*Ber. deut. chem. Ges.*, t. **27**, p. 3363), signale la formation de fluorénone, ou diphénylènecétone avec un rendement de 75 °/₀ par diazotation de l'*o*-amino-benzophénone :

$$CO\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^4.N^2Cl\end{cases} = HCl + N^2 + CO\begin{cases}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{cases}$$

En remplaçant dans cette réaction l'*o*.-aminobenzophénone, par l'*o*-diamido benzophénone, le même auteur obtint par un processus analogue de l'*o*.-oxyfluorénone :

$$CO\begin{cases}C^6H^4-N=NCl\\C^6H^4-N=NCl\end{cases} + H^2O = 2HCl + 2N + CO\begin{cases}C^6H^3OH\\|\\C^6H^4\end{cases}$$

4° Enfin, Grœbe et Ullmann obtiennent uniquement de l'oxyde de biphénylène, par diazotation de l'oxyde de phényle orthoamidé (*Ber. deut. chem. Ges.*, t. **29**, p. 1876).

$$O\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^4.N.N.Cl\end{cases} = HCl + N^2 + O\begin{cases}C^6H^4\\C^6H^4\end{cases}$$

Toutes ces réactions présentent un caractère commun : *soudure des deux noyaux benzéniques et formation d'un noyau diphénylique par diazotation de certains dérivés orthoamidés du diphénylméthane, de la benzophénone, de l'oxyde de phényle et de composés analogues.* Nous nous sommes proposé de généraliser cette réaction et de l'appliquer à la préparation de colorants dérivés du fluorène et du phénylfluorène, par diazotation de colorants ou de leucodérivés orthoamidés du di ou du triphénylméthane.

Nos premières recherches ont visé l'obtention de l'hexaméthyltriamidophénylfluorène :

$$(CH^3)^2.N-C^6H^4-CH\begin{cases}C^6H^3N(CH^3)^2\\|\\C^6H^3N(CH^3)^2\end{cases}$$

par diazotation de la leucobase du violet cristallisé orthoamidé :

$$(CH^3)N.C^6H^4.CH\begin{cases}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^3\begin{cases}N(CH^3)^2\\NH^2\end{cases}\end{cases}$$

leucobase qui se prépare assez facilement par l'un ou l'autre des deux procédés décrits dans les D. P. 82268 et 82570 : condensation de l'hydrole de Michler, ou tétraméthyldiamidobenzhydrol, avec la métaamidodiméthylaniline, ou nitration suivie de réduction du leucodérivé du violet cristallisé.

1° Diazotation de la base en milieu chlorhydrique. — Bien que nous ayons fait varier de toutes les façons possibles les conditions de la diazotation, nous n'avons jamais réussi à obtenir le dérivé fluorénique cherché. En milieu très dilué et faiblement acide, le produit de la réaction est presque uniquement constitué par de l'*hexaméthyltriamidotriphénylméthane*, o.-*hydroxylé* :

$$(CH^3)^2.N.C^6H^4.CH\begin{cases}C^6H^4.N(CH^3)^2\\C^6H^3\begin{cases}N(CH^3)^2\\OH\end{cases}\end{cases}$$

Ce composé, qui n'a pas encore été décrit, et qu'on obtiendrait probablement avec plus de facilité en condensant l'hydrol de Michler ou tétraméthyldiamidobenzhydrol avec le dyméthylmétaamidophénol, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 173°, insolubles dans la potasse aqueuse, mais solubles dans la potasse alcoolique. Oxydé en milieu alcoolique par le chloranile, il donne un *violet*.

Au fur et à mesure qu'on augmente la richesse en acide chlorhydrique du milieu dans lequel s'effectue la diazotation, on observe la formation de quantités croissantes d'un composé que nous avons identifié avec le produit de condensation de l'hydrol de Michler avec la métachlorodiméthylaniline; ce composé est donc la leucobase du violet cristallisé orthochloré. Lorsqu'on opère en milieu chlorhydrique concentré, même en l'absence de chlorure cuivreux et de cuivre métallique, cette leucobase se forme avec un rendement presque théorique et constitue le produit unique de la réaction.

Digitized by Google

Ce dérivé chloré $(CH^3)^2AzC^6H^3Cl.CH[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ ne figure point dans la littérature chimique. Il cristallise en fines aiguilles blanches fondant à 167°, très peu solubles dans l'alcool bouillant, mais très solubles dans le benzène et le chloroforme. Oxydé au moyen du bioxyde de plomb et de l'acide acétique, il donne un colorant bien cristallisé qui teint la laine en bain neutre en un bleu pur ne présentant aucune particularité intéressante.

2° **Diazotation en milieu sulfurique.** — En étudiant systématiquement les différents facteurs de la diazotation, nous avons réussi à déterminer les conditions dans lesquelles on obtient le meilleur rendement en dérivé fluorénique, rendement qui ne dépasse cependant pas 35 °/₀ de la théorie.

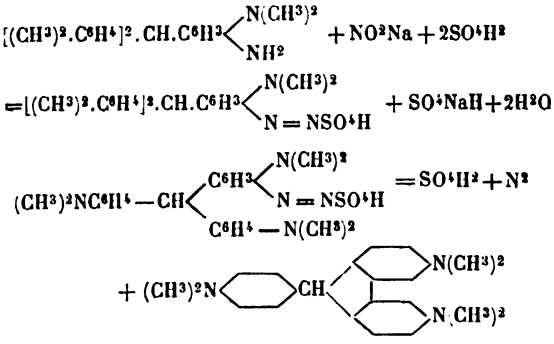
En milieu sulfurique fortement étendu d'eau, on n'obtient que de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthohydroxylé décrit plus haut. Mais au fur et à mesure qu'on opère dans des milieux plus riches en acide sulfurique, on constate que le diazoïque formé est de plus en plus stable, c'est-à-dire ne se décompose qu'à des températures de plus en plus élevées, puis, à partir d'une certaine richesse en acide sulfurique, qui correspond approximativement à parties égales d'eau et d'acide concentré, on constate la formation d'un produit secondaire qui est le dérivé fluorénique cherché. Les meilleures conditions pour obtenir de notables quantités de ce dérivé sont les suivantes :

On dissout 19gr,4 (1/20 de molécule) de leucobase orthoamidée dans 50 c.c. d'acide sulfurique concentré et 30 c. c. d'eau, et, à la solution refroidie vers 0°, on ajoute 3gr,45 d'azotite de soude pur dissous dans 50 c. c. d'acide sulfurique concentré.

On laisse reposer pendant une demi-heure, puis on chauffe le mélange au bain-marie bouillant jusqu'à décomposition complète du diazoïque. On étend d'eau, on ajoute quelques centimètres cubes d'éther, et on neutralise par du carbonate de soude. Le précipité cristallisé qui se forme, est constitué par un mélange d'hexaméthyltriamidotriphénylméthane ortho-hydroxylé et d'hexaméthyltriamidophénylfluorène, mélange qu'on traite par une solution alcoolique de potasse dans laquelle seul le dérivé hydroxylé est soluble. Après séparation et lavage à l'eau bouillante, le composé fluorénique est purifié par des cristallisations dans le benzène bouillant.

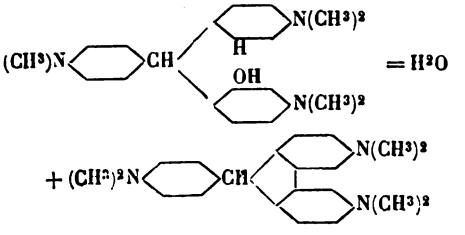
L'*hexaméthyltriamidophénylfluorène* se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, très peu solubles dans l'alcool, peu dans la benzine froide, mais assez soluble dans la benzine bouillante et fondant à 214°. Oxydé par le chloranile en solution alcoolique, il donne une coloration vert bleu qui vire au bleu violacé par addition d'eau. L'analyse conduit à la formule $C^{25}H^{29}Az^3$.

Ce corps, formé aux dépens de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthoamidé, suivant la réaction :



est donc bien un dérivé du phénylfluorène.

Si l'on considère que ce composé fluorénique ne prend naissance que par diazotation en milieu sulfurique presque concentré et qu'il est toujours accompagné d'hexaméthyltriamidotriphénylméthane *o.*-hydroxylé, on est tenté d'expliquer sa formation par une action secondaire et déshydratante de l'acide sulfurique sur le dérivé hydroxylé primitivement formé :



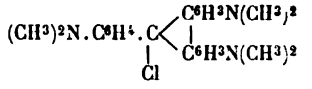
Pour vérifier s'il en est ainsi, nous avons chauffé le dérivé hydroxylé dans les conditions les plus diverses avec de l'acide sulfurique concentré sans jamais réussir à opérer la condensation fluorénique.

Bleu fluorénique : $C^{25}H^{28}N^3Cl + 2.5H^2O$. — L'hexaméthyltriamidophénylfluorène est une leucobase, au même titre que l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane, et fournit, par oxydation au moyen de la quantité théorique de bioxyde de plomb, un colorant dont le chlorhydrate cristallise avec une extrême facilité en aiguilles ou en feuillets à reflets fortement cuivrés, assez solubles dans l'eau à chaud, mais complètement insolubles dans l'eau additionnée de chlorure de sodium. Le colorant présente cette particularité de se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool avec des colorations très différentes; ses solutions aqueuses sont bleu violacé, et ses solutions alcooliques bleu verdâtre. Ces dernières, additionnées d'éther, laissent déposer le colorant en longues aiguilles à reflets métalliques, renfermant deux molécules et demie d'eau de cristallisation.

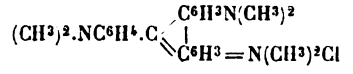
Il ressort de la comparaison que nous avons faite de ce nouveau colorant avec le violet cristallisé, que l'introduction d'une liaison fluorénique dans ce violet pousse la nuance vers le bleu, comme le fait d'ailleurs toute substitution

Digitized by Google

en ortho dans cette molécule, sans provoquer aucune modification essentielle dans les propriétés tinctoriales. La nouvelle matière colorante est aussi sensible aux acides et aux alcalis que le violet hexaméthylé et un peu plus solide à la lumière; elle présente une moindre affinité pour les fibres animales et une légère substantivité vis-à-vis des fibres végétales. Elle possède sensiblement la même intensité que le violet cristallisé et ne manifeste aucune fluorescence. Suivant qu'on adopte la théorie de Rosenstiehl ou celle de Nietzki, ce bleu aura l'une ou l'autre des deux formules :



ou



PROGRÈS RÉCENTS DANS L'IMPRESSION DES TISSUS

Par MM. A. SANSONE et Dr L. CABERTI.

NOUVELLES MATIÈRES COLORANTES

Dans cette revue des nouveautés qui se sont produites dans la fabrication des matières colorantes et concernant l'impression, nous ne nous arrêterons qu'à celles dont la mention s'impose par quelques particularités importantes.

Dans le champ des colorants basiques, il n'y a pas grand chose à mentionner : quelques nouvelles matières colorantes en plus, et voilà tout. Entre celles-ci, on peut rappeler, la *séto-cyanine* et la *séto-glaucine* de Geigy (*R. G. M. C.*, 1899 et 1900), deux colorants bleu vert, qui donnent, sur coton mordancé au tannin, de très jolies colorations assez solides et qui présentent l'avantage de se laisser très bien ronger par le *mélange oxydant chlorate-prussiate;* une des dernières nouveautés est l'*héliotrope méthylène* des Farbwerke (*R. G. M. C.*, 1900, p. 345), qui donne, sur coton, une très jolie nuance violet rougeâtre, très vive et agréable, d'une bonne solidité et qui, employée seule ou avec du bleu méthylène, pourra fournir des violets d'une grande richesse. Il ne faut pas oublier l'*orangé* au tannin et la *phosphine nouvelle* de Cassella (*R. G. M. C.*, 1900); le premier fournit sur coton mordancé au tannin, de belles colorations orangées très brillantes et très nourries, égalant sous tous les rapports l'*orangé d'acridine*, mais avec une plus grande solidité; la seconde donne des nuances brun jaunâtre de peu d'importance en elles-mêmes, mais qui, unies aux autres colorants basiques, peuvent rendre de précieux services, surtout en impression, d'autant plus que ces deux nouvelles matières colorantes présentent le grand avantage de se laisser bien ronger par le sel d'étain; on comprend facilement tout le parti que l'on peut tirer de cette propriété, surtout en les employant conjointement avec d'autres colorants basiques, qui, comme par ex., le *bleu naphtindone* de la même maison, ou le *bleu diazine* de *Kalle*, ou le *bleu indol* de l'*Actien*, se laissent aussi ronger, en rouge seulement, par le même moyen ou bien avec d'autres colorants qui, sans se laisser ronger, changent suffisamment sous l'influence du sel d'étain, pour permettre d'en utiliser l'emploi, comme on le voit dans les exemples donnés dans une des circulaires de MM. Cassella.

Du côté des matières colorantes sur mordants, on rencontre au contraire des nouveautés assez nombreuses et intéressantes. Mentionnons en premier lieu, parmi les nouvelles couleurs d'alizarine, l'*alizarine viridine*, l'*alizarine héliotrope*, l'*alizarine saphirol* des Farbenfabriken Bayer, le *jaune d'alizarine N* en poudre des Farbwerke Hoechst, ensuite, parmi les colorants analogues, le *bleu AZ* et le *violet de Mulhouse* des Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse, le *jaune calicot* de Geigy, le *vert solide* en pâte, et enfin toute la nombreuse série des *chromocyanines*, *phénocyanines*, *coréines*, *indalizarines*, *bleu PRC*, *bleu du Rhin*, *bleu pour fond*, *bleu marin*, etc., de MM. Durand, Huguenin et Cie, etc.

L'alizarine viridine existe dans le commerce sous deux marques FF et DG; toute les deux donnent des nuances franchement vertes, telles qu'il serait très difficile d'en obtenir avec la *céruléine*, et particulièrement brillantes; la marque FF donne des verts plus clairs et légèrement jaunâtres, la marque DG est plus foncée et franchement verte; la solidité en est, surtout à la lumière, très bonne, et, conjointement aux jaunes d'alizarine, elles deviendront rapidement usuelles dans l'impression, d'autant plus qu'elles se laissent facilement ronger par le mélange oxydant déjà mentionné. Le bleu d'alizarine brillant et l'alizarine saphirol marquent un grand progrès dans la production d'un bleu vraiment solide sur coton; on sait en effet que le bleu d'alizarine S ne permettait pas d'obtenir des nuances bien brillantes; ce n'était qu'avec le mordant de nickel qu'on pouvait s'approcher de la vivacité du bleu méthylène, et encore ce n'était qu'un résultat relatif et assez coûteux; les deux marques de bleus d'alizarine que nous venons de mentionner, remplissent cette lacune et répondent parfaitement aux exigences des coloristes; en effet le bleu d'alizarine brillant

Digitized by Google

donne, avec les mordants de chrome (l'acétate est toujours le plus approprié), de très jolies nuances bleues, s'approchant sensiblement de celles obtenues au moyen du bleu méthylène; l'alizarine saphirol avec acétate d'alumine surtout, fournit des nuances très vives et chaudes qui rappellent beauconp celles qu'on obtient avec le bleu Victoria; la solidité des unes et des autres, soit à la lumière, soit au lavage est remarquable.

L'*alizarine héliotrope* (deux marques R et BB) tient une autre place très honorable parmi les couleurs d'alizarine; la marque R, employée avec nitrate d'alumine et acétate de chaux, donne, sur coton huilé, de magnifiques colorations violet rouge, riches et vivaces; avec mordant de chrome, des violet noirâtre de peu de valeur; la marque BB, toujours employée avec nitrate d'alumine et acétate de chaux et sur coton huilé, donne des violet bleuâtre aussi riches que les précédents, et avec le chrome des gris violet très foncés; les deux marques se prêtent parfaitement au foulardage en couleurs unies et au rongeage avec le mélange oxydant; la solidité est, à ce qu'on dit, très bonne sous tous les rapports.

Le *jaune d'alizarine poudre N* (*R. G. M. C.*, 1901, p. 385) (Hoechst), tout en étant meilleur marché que les jaunes d'alizarine depuis longtemps dans le commerce, fournit des bonnes teintes jaunes, légèrement brunâtres, d'une remarquable solidité, surtout à la lumière, et très indiquées pour des mélanges avec la céruleine, l'alizarine viridine, pour l'obtention des beaux verts et olives solides.

Le *violet de Mulhouse* et le *bleu AZ* des Fabriques de produits chimiques de Mulhouse représentent deux termes très intéressants de la série des matières colorantes à mordants; le premier donne, sur mordant de chrôme, de beaux violet rougeâtre très foncés et brillants; le second, toujours avec mordant de chrome, fournit de bonnes nuances bleu foncé, vivaces et nourries, qui se rapprochent beaucoup de celles de l'indigo, et douées d'une notable solidité au savon et à la lumière; ces deux produits présentent en outre le grand avantage de se prêter très bien au travail au foulard et de se laisser parfaitement ronger en blanc et en couleur, par le rongeant-vapeur et les laques V, préparées par les mêmes fabriques de Thann et Mulhouse. Les mêmes fabriques ont lancé une autre marque de bleu au chrome; le *bleu brillant au chrome en pâte*, qui, employé de la même manière que les précédents, fournit de magnifiques nuances bleu violacé, d'une vivacité hors ligne, capable de rivaliser avec les meilleurs bleus d'aniline fixés au tannin et qui, en outre, se laissent ronger en blanc parfait, avec le mélange oxydant ordinaire. Un autre produit de la même maison qui mérite d'être mentionné est le *vert vapeur solide en pâte*, colorant d'une grande solidité et dont les belles nuances vertes légèrement jaunâtres, feront une sérieuse concurrence à la céruléine et à l'alizarine viridine.

Les *jaunes calicot G, GG et 4G* sont des produits analogues aux jaunes d'alizarine déjà connus et qui s'emploient tout à fait comme ceux-ci, mais donnent des nuances bien plus vives et qui se laissent facilement ronger en blanc, toujours par le mélange oxydant; de plus, le jaune G employé avec du sel d'étain et du sulfo-cyanure d'ammoniaque (*Färber Zeitung*, juin 1900) donne une très bonne réserve jaune sous noir d'aniline; ces trois nouveaux produits, quoique récemment lancés, ont déjà trouvé un bon débouché, surtout dans l'impression des articles fins, tels que les velours coton, spécialement à cause de la vivacité particulière des jaunes et des olives qu'on peut en obtenir.

Il serait trop long d'énumérer séparément et en détails toutes les nouvelles matières colorantes à mordant qui ont été lancées par MM. Durand, Huguenin et Cie de Bâle; leurs phénocyanines, chromocyanines, indalizarine, bleu PRC, constituent une série très appréciable de produits solides et donnant toute une gamme complète des bleus allant du violet rougeâtre, du bleu PRC aux bleu indigo fournis par les phénocyanines et aux bleu verdâtre de la coréine; parmi cette série, il est juste de rappeler le *vert solide M* en poudre qui, sur mordant de chrome, donne des verts très foncés d'une belle nuance. Il ne faut pas non plus oublier de dire que la phénocyanine R et le bleu PRC, mélangés au sel d'étain ou au rongeant PN des Farbwerke, se prêtent admirablement bien au rongeage des couleurs directes et du rouge de paranitraniline, en donnant un bleu vif et solide.

Dans la série des matières colorantes à mordant, nous rappelons, à titre de curiosité surtout, car nous ne les croyons pas destinées à un grand avenir, deux nitroso-dérivés des naphtols lancés par la Société de Saint-Denis et par les Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse, c'est-à-dire la naphtine S de la première et la floramine des secondes. Ce sont deux produits très intéressants à cause de la variété des nuances qu'on peut en obtenir au moyen des différents mordants; il est à observer que les colorations obtenues avec la naphtine S sont beaucoup plus brillantes et corsées que celles de la floramine; le pyrolignite de fer donne une nuance vert vif; le cobalt (sulfocyanure ou acétate), un orange qui, surtout dans les nuances claires, est très joli; le chrome (acétate) donne, avec la floramine, un olive brunâtre, et avec la naphtine un mode; le nickel donne, avec la floramine, un jaune assez vif qui rappelle beaucoup celui qu'on obtient avec le jaune d'alizarine R et avec la naphtine, un brun jaunâtre; il va sans dire que, avec des mélanges des différents mordants, on peut obtenir toute une série de nuances extrêmement variées.

Nous parlerons au chapitre des nouveaux procédés d'une autre matière colorante à mor-

Digitized by Google

dant, le jaune d'alizarine FS de la maison Durand, Huguenin et Cie.

Nombreux et intéressants, sont les progrès réalisés dans la série des matières colorantes produites directement sur fibre. A côté des procédés, désormais classiques, des couleurs naphtol-azoïques, d'autres méthodes ont été imaginées; on pourrait même dire que tous les efforts des coloristes et des chimistes sont actuellement dirigés en vue d'atteindre ce but, la production sur la fibre même d'un grand nombre de matières colorantes, de celles. au moins, qui doivent servir de fond dans l'impression; ainsi, à côté des couleurs naphtol-azoïques : rouge de nitrosamine, les couleurs azophor, les noirs et les roses à la glace, etc., dont les progrès, depuis quelques années, ont été continus, nous avons à mentionner le *bleu d'indigo*, produit directement sur la fibre au moyen du sel d'indigo de Kalle, les *sels couleurs* aussi de Kalle, les *bleus nitroso* des Farbwerke, etc.

Nous commencerons par la série la plus importante, celle des couleurs naphtol-azoïques.

Un des progrès les plus marquants qu'on a réalisés pendant ces derniers temps, dans l'application des couleurs naphtol-azoïques, est sans doute celui d'avoir libéré la diazotation de beaucoup des précautions qu'on prescrivait de suivre auparavant, et qui faisaient d'elle une opération très délicate et telle à effrayer ceux qui n'étaient pas fournis des notions théoriques relatives. On a démontré, en effet, qu'on pouvait très bien diazoter, par ex., la paranitraniline, en mélangeant à la solution du chlorydrate, la quantité nécessaire de nitrite, tout d'un coup, au lieu de l'ajouter petit à petit, comme il était rigoureusement prescrit auparavant, et, de plus, qu'on pouvait aussi très bien empâter la paranitraniline-base avec l'eau froide, y ajouter la quantité nécessaire d'acide, bien remuer et puis, tout d'un coup, verser le nitrite, préalablement dissous dans de l'eau froide. Les solutions de diazo-paranitraniline ainsi préparées, se conservent, avant l'adjonction de l'acétate de soude, très bien pendant plusieurs journées; on peut, en conséquence, en préparer de fortes quantités d'avance, sans se préoccuper de sa conservation, qui est assurée, pourvu qu'on la conserve dans un endroit pas trop chaud; on évite par là la nécessité, très fastidieuse où l'on était précédemment, de préparer de petites quantités du diazo dérivé.

Pour ceux que la diazotation effraie encore, comme une opération de laboratoire, les efforts combinés des chimistes de plusieurs maisons ont donné naissance aux diazo dérivés stables, c'est-à-dire des combinaisons des diazo dérivés avec des substances qui en permettent une longue conservation, soit à l'état de pâtes, soit à l'état sec, sans empêcher la copulation relative avec les phénols. La première tentative de ce genre, suivie de succès, porta sur les couleurs naphtol du Dr Feer, des Fabriques de Thann et Mulhouse, qui réussit à lancer sur le marché des combinaisons stables des diazo de la paranitraniline, de l'α-naphtylamine, de la benzidine et de la dianisidine, sous les noms de rouge, grenat, puce et bleu naphtol; la stabilité de ces dérivés était assez satisfaisante, surtout par rapport au rouge et au puce; celle du grenat laissait beaucoup à désirer. Vinrent ensuite les couleurs azophor des Farvbwerke Hoechst, c'est-à-dire le rouge, le bleu, et le noir azophor, tous les trois vendus sous la forme de poudres, d'une stabilité remarquable, conservés loin de l'humidité et de la chaleur. Il faut, en vérité, ajouter que les résultats qu'on obtient avec les couleurs *azophor*, sont bien supérieurs à ceux qu'on obtenait avec les couleurs naphtol, surtout au point de vue de la vivacité des nuances. Toutefois les applications de ces produits ne sont pas trop nombreuses, le rouge azophor excepté. Quelque temps après l'introduction des couleurs azophor, on découvrit que les matières colorantes substantives, ou, pour mieux dire, beaucoup parmi elles, possédaient la curieuse propriété de modifier profondément leur nuance en se copulant avec le diazo dérivé de la paranitraniline. On vit alors paraître sur le marché deux autres combinaisons stables de ce diazo dérivé; le benzo-nitrol des Farbenfabriken et le nitrazol de la Manufacture lyonnaise, ces deux produits analogues aux couleurs azophor, mais plus spécialement destinés aux besoins de la teinture. Comme on voit, on n'a que l'embarras du choix, surtout pour le rouge de paranitraniline, qui constitue sans contredit la plus importante des couleurs naphtol-azoïques; nous croyons toutefois que dans l'industrie de l'impression, ce sera toujours la diazotation faite au fur et à mesure des besoins, qui l'emportera sur tous les autres systèmes, surtout maintenant que, par les raisons plus haut mentionnées, elle est réduite à la plus grande facilité.

Un autre perfectionnement dû aux Farbwerke, auxquelles, du reste, reviennent pour la plus grande partie les honneurs de ces progrès, fut l'introduction du sel sec d'alpha-naphtylamine en lieu et place de la pâte à 36 p. 100 employée jusque là, et qui présentait de notables désavantages dans l'emploi, déjà peu commode, de l'alpha-naphtylamine, dont la diazotation n'est pas sans difficulté, due spécialement au fait qu'il était assez difficile de transformer complètement en chlorydrate finement divisé la pâte de la base, sans quoi la diazotation se fait très irrégulièrement. Le sel sec obvie complètement à ces inconvénients, car il se mélange très facilement avec l'eau, en donnant un chlorhydrate répondant aux conditions exigées pour une bonne diazotation; en outre, tandis que la pâte s'oxydait très facilement et se transformait facilement en une bouillie de gros cristaux très difficilement solubles, le produit se conserve très bien sans altération.

Une des couleurs naphtol-azoïques, sur laquelle

Digitized by Google

beaucoup d'espoirs se sont fondés, sans avoir été réalisés par la suite, a été le bleu de dianisidine. On avait cru pour un moment que l'indigo allait être détroné, ou au moins sérieusement atteint par ce nouveau concurrent; il n'en fut rien, à cause, surtout du manque absolu de solidité de ce bleu aux acides les plus faibles, voire même à la sueur; on sait que le diazo dérivé de la dianisidine, imprimé sur β-naphtol, donne un violet sans aucune vivacité; ce n'est que la combinaison cuivrique qui est bleue et qui jouit de notables propriétés de solidité à la lumière; malheureusement cette combinaison manque totalement de résistance aux acides, qui la font virer de nouveau au violet sale. On fit de grands efforts pour surmonter cette difficulté, soit du côté des Farbwerke, qui, avec leur naphtol D, croyaient avoir trouvé la solution du problème (solution en tous cas très relative, car avec ce naphtol, il était impossible d'obtenir, à côté du bleu, les autres couleurs), soit du côté des Farbenfabriken, mais ce fut en vain; le succès du bleu de dianisidine n'eut pas de suite, et son application est maintenant très restreinte. C'est pour cette raison que nous ne nous en occuperons pas longuement, pas même de son dérivé, le bleu azophor, qui représente pourtant un réel progrès, car la diazotation et l'application du diazo dérivé de la dianisidine, n'était pas trop facile.

C'est encore aux Farbwerke, et plus précisément à leur chimiste, M. von Gallois, si nous ne nous trompons pas, que revient en grande partie le mérite d'avoir étudié et lancé dans la pratique, la méthode de réservage des couleurs naphtol-azoïques, méthode qui est aujourd'hui très largement appliquée et donne de très jolis résultats. C'est au sel d'étain seul ou associé à quelque acide organique, qu'on eut recours au premier abord, pour empêcher la copulation des diazodérivés avec le naphtol; on imprima des réserves faites avec de la gomme et du sel d'étain en forte proportion, on séchait modérément et avec précaution et on passait dans le bain de diazo ; si on voulait des réserves colorées, on ajoutait à la réserve blanche des matières colorantes basiques. La méthode, apparemment très facile, ne l'était pas dans la pratique ; les précautions à prendre pour que les résultats soient bons et constants, sont très nombreuses et minutieuses, et comme nous sortirions de notre but en les décrivant en détail, nous renvoyons le lecteur à un article que l'un des écrivains de ces lignes publia dans la *Farber-Zeitung*. Peu de temps après, on reconnut que le bisulfite de soude réservait très bien le rouge de paranitraniline ; dans la suite, ce sel fut substitué par le sulfite anhydre de potasse, dont les qualités sont considérablement plus énergiques. Le réservage, toutefois, du bleu de dianisidine et du puce, soit de benzidine, soit de tolidine, présentait de grandes difficultés, que l'on ne put surmonter pour le bleu, qu'en recourant à l'action d'une cuve d'hypochlorite de soude, procédé qui, croyons nous, n'eut aucun succès, et pour le puce, à des expédients qui seront relatés plus loin, dans le chapitre de procédés nouveaux.

On doit encore mentionner dans ce champ la production d'un beau cachou, obtenu en partant du rouge para, au moyen des sels de cuivre, adjoints soit directement, aux couleurs d'impression, soit à la préparation en β-naphtol. Le premier qui fit mention de ce cachou, dont la nuance est très agréable et jouit d'une remarquable solidité à la lumière, fut l'un des écrivains de ces lignes; il préconisait l'emploi des sels de cuivre ajoutés à la couleur d'impression, méthode qui permettait de l'imprimer à côté de n'importe quelle autre couleur azoïque. Plus tard, les Farbwerke, préconisèrent l'emploi d'une solution cuivrique de β-naphtol ; la méthode n'est pas sans inconvénients; en effet, sur cette préparation, il est impossible d'imprimer non seulement, du rouge ou du grenat, mais le blanc aussi est fortement sali par l'adjonction même des sels cuivriques, et il est presque impossible de le nettoyer.

En fait de nouvelles matières colorantes, la production dans ce champ, en a été assez nombreuse, mais non également heureuse ; si l'on passe en revue, les brevets pris dans ces dernières années, on en trouve une quantité qui se rapportent à la production de nouvelles matières colorantes azoïques sur fibre, mais celles qui ont eu un succès pratique, sont assez rares.

Les *Farbwerke* ont de nouveau proposé la nitrophénétidine, pour la production d'un rouge bleuâtre sur β-naphtol ; cette base avait été proposée, il y a déjà longtemps dans le même but, mais le prix trop élevé, en avait empêché toute application ; cette maison a maintenant réussi, à le produire à un prix accessible et cherche à en pousser l'application, soit pour le rouge, soit pour le rose, nous croyons que le manque relatif de solidité des colorations obtenues par son moyen, et le peu de vivacité, surtout du rose, en limiteront beaucoup l'emploi.

Comme succédanée de l'α-naphtylamine, les Farbwerke ont proposé, pour la production d'un grenat solide de nuance un peu plus foncée que celle du grenat de naphtylamine, l'emploi de l'aminoazotoluène. Comme avantage contre la naphtylamine, on indique que le grenat d'aminoazotoluène est notablement plus solide au lavage et à la lumière, et que la diazotation de ce dernier pouvant se faire à la température ordinaire (on prescrit même d'employer de l'eau à 25° C.) est beaucoup plus commode que celle de l'α-naphtylamine : la nuance du grenat ainsi obtenu s'approche beaucoup de celle très recherchée du grenat d'alizarine, préparé au moyen de mordants mixtes de fer et alumine.

Dès que la série des couleurs naphtol-azoïques fut assez étendue, le besoin d'y retrouver un

Digitized by Google

noir se fit sentir, toujours plus accentué, et les efforts dirigés en vue de satisfaire ce besoin réel de l'impression furent excessivement nombreux de tous côtés ; on chercha d'abord, n'ayant pas encore sous main un noir développé sur fibre, à se servir du noir d'aniline et de celui au campèche. L'alcalinité du tissu préparé en naphtol est un obstacle insurmontable à l'emploi du premier et le fait est que, même neutralisant complètement, soit par acide minéral, soit par acide organique ajoutés au noir cette alcalinité, il est impossible d'obtenir un bon noir sur la préparation naphtolique. Relativement au second, les formules ordinaires de noir au campèche ne donnent rien de bien. Les Fabriques des produits chimiques de Mulhouse lancèrent sur le marché une préparation spéciale de noir aucampèche, qui, sous le nom de *noir naphtol*, devait remplir la lacune regrettée ; son emploi n'était pas trop commode, car, pour développer le noir, il fallait passer les pièces dans un bain chaud de nitrite de soude ; ce fut là, croyons-nous, la raison principale pour laquelle ce produit n'eut pas de grands succès. A ce sujet, l'un des écrivains de ces lignes doit rappeler les essais très nombreux tentés avec M. le Dr Lauber, puis avec M. Peco, dans cette direction, c'est-à-dire de trouver un noir au campèche qui se fixât sur la préparation naphtolique, sans demander l'action de la vapeur, ou qui, au moins, n'exigeât plus qu'un passage au matter-platt : toutes les tentatives faites ne donnèrent aucun résultat vraiment satisfaisant. D'autre part, après la découverte du bleu de dianisidine, on songea tout de suite à l'utiliser, en mélange avec le rouge para, le brun de benzidine et l'orange de métanitraniline, pour obtenir un noir à la glace ; l'idée était très juste, car dans ce mélange on avait tous les éléments colorants pour obtenir un noir. On vit alors paraître sur le marché plusieurs produits, qui, sous différents noms (diazo-noir, noir pour naphtol, etc.), cachaient des mélanges des bases plus haut citées et qui, diazotés et imprimés sur β-naphtol, devaient donner un noir. On obtenait en effet une nuance très proche du noir, mais ne répondant pas à ce qu'on cherchait ; ou bien la nuance était trop maigre, ou bien c'était le manque de solidité, ou bien des irrégularités, qui, par les propriétés diverses des diazos qui constituaient la couleur, se produisaient pendant l'impression, toujours pour une raison ou pour l'autre, tous ces produits sont tombés ou presque dans l'oubli. Ce n'est que tout récemment que, de deux ou trois côtés, ont paru de produits donnant des résultats bien supérieurs aux anciens ; nous entendons parler de l'*azotol* et de l'*aminonaphtol* de MM. Cassella et Cie (*R. G. M. C.*, 1897 et 1898) du *noir azophor* des Farbwerke (*R. G. M. C.*, 1898 et 1899) et des *noirs à la glace* de MM. Kinzlberger. Le premier de ces produits, diazoté à la manière ordinaire, donne un noir assez discret, quoique de nuance brunâtre accentuée, lorsque le dessin est large ; il pourra, toutefois, rendre de bons services pour dessins menus. Le second, l'aminonaphtol, ne donne un noir, qui est très joli, que lorsque il est combiné avec le diazo de la paranitraniline ; il faut, en conséquence, ou bien l'imprimer sur le tissu préparé en naphtol, puis, passer dans un bain de diazoparanitraniline, et alors on est forcément réduit à l'article noir et rouge, ou bien imprimer à côté de l'aminonaphtol, une couleur à base de β-naphtol, pour ensuite développer de la même manière, et dans ce cas, il est presque impossible de pouvoir obtenir un bon blanc ; comme on voit, l'emploi de ce dernier produit, qui serait le plus intéressant, est nécessairement très limité. Le noir azophor de Hoechst, est le diazodérivé stable d'un mélange analogue à ceux plus haut nommés, mais il faut constater que les résultats qu'il donne leur sont bien supérieurs au point de vue soit de la nuance, soit de la solidité ; toutefois il serait hazardé de dire qu'il répond au désideratum. On peut faire la même considération sur les noirs à la glace de la maison Kinzlberger, dont la nuance laisse suffisamment à désirer, et dont la couleur d'impression se décompose avec une très grande rapidité. Un autre produit a été aussi lancé par les Farbwerke, la base *azonoir* O, dont les résultats ont été trouvés très satisfaisants par M. Boguslawsky (*Färber-Zeitung*, 1900 p. 73) ; son emploi est cependant lié et subordonné à tant de précautions, le diazodérivé en est tellement décomposable, que nous croyons que l'application en sera forcément limitée, quoique la nuance paraisse satisfaire complètement et que la solidité en soit également très bonne.

Une couleur dont l'absence se faisait aussi ressentir fortement dans la série des naphtols azoïques, était le *rose*, car la nuance franchement virante au jaune du rouge para, empêchait d'en obtenir, par coupure, un rose ; le grenat d'α-naphtylamine, non plus, ne permettait pas d'avoir cette nuance, ses coupures étant trop dépourvues de vivacité. Cette lacune est maintenant remplie par deux produits divers : le rose à la glace de MM. Kinzeberger et la paranitroorthoanidisine des fabriques de Thann et Mulhouse. Ce sont là, on peut dire, les derniers arrivés dans cette série, et le second surtout a beaucoup de probabilités d'y conquérir une belle place, à cause de ses bonnes qualités de solidité et vivacité, en même temps que de bon marché.

Le rose à la glace de MM. Kinzlberger est constitué par un liquide rouge foncé, d'odeur aromatique, très facilement diazotable, et qui fournit sur tissu préparé eu β-naphtol, de jolies nuances rose vif, dont, malheureusement, la solidité au savon et au chlore est bien insuffisante ; en outre, le diazo se décompose très rapidement, et il faut travailler avec beaucoup de soin pour le conserver. La paranitroorthoanisidine des fabriques de Thann et Mulhouse, se

Digitized by Google

présente, par contre, sous la forme d'une poudre jaune brunâtre, qui, diazotée en solution sulfurique, donne, sur β-naphtol, de très belles colorations roses légèrement virantes au jaune, bien solides au savon et au chlore; la solidité à la lumière n'en est pas exceptionnelle, et ne dépasse pas celle de son concurrent. Nous croyons toutefois qu'elle trouvera un bon emploi, car employée conjointement au rouge para et au grenat de naphtylamine elle permettra d'obtenir de très jolis articles. Pour plus de renseignements sur cet argument, nous renvoyons à l'article de la *Färber-Zeitung*, 1900.

Une application toute nouvelle, qui est devenue très facilement praticable après l'introduction des couleurs azophores, est l'emploi des mélanges des couleurs naphtolazoïques; on peut ainsi obtenir une foule de nuances extrêmement variées; les couleurs dont les applications ont été très bien illustrées par des publications des Farbwerke, sont : le rouge azophor, l'orange azophor, le bleu azophor, le noir azophor.

Nous parlerons dans le chapitre des procédés nouveaux, de quelques applications spéciales des couleurs azoïques, telles que, par exemple : le rongeage du bleu d'indigo en rouge, etc. Maintenant que nous avons relaté les progrès concernant les couleurs naphtol-azoïques, nous dirons quelques mots des nouvelles méthodes de production d'autres colorants, directement sur la fibre.

Le sel d'indigo de la maison Kalle et Cie, de Biebrich, est constitué par le composé bisulfitique de l'orthonitrophényl lactocéketone; imprimé sur coton, il se transforme, par un passage en lessive de soude caustique, en indigotine, qui se trouve en même temps fixée sur la fibre; il s'agit, comme on voit, de la production directe sur fibre d'une des matières colorantes les plus importantes, et au premier abord on pouvait espérer que ce procédé aurait fait une certaine concurrence à l'indigo, surtout dans l'impression; mais les précautions à prendre pour obtenir de bons résultats, et spécialement le prix très élevé du produit, ont empêché MM. Kalle d'obtenir la diffusion qu'ils espéraient. Le même sort ou presque, on peut dire, est réservé à l'indophor de la Badische Anilin Sodafabrik : c'est un produit dont l'emploi est analogue à celui du sel d'indigo, mais encore plus compliqué, sans que les résultats en soient de beaucoup supérieurs; du reste les applications de l'indigo en impression dans ce genre-là sont très restreintes, et on peut trouver parmi la foule des produits pour impression dont nous avons parlé, ce qu'il faut pour en arriver au but que se proposaient de remplir l'un et l'autre de ces substituts d'indigo.

Le procédé tout dernièrement proposé par MM. Kalle et Cie pour la formation directe sur la fibre de nouvelles matières colorantes est basé sur l'impression d'un mélange de différents composés phénoliques avec des sels métalliques et de l'acide tartrique et passage subséquent dans une solution chaude de nitrite de soude; comme on voit, il s'agit de former sur le tissu les laques correspondantes aux différents nitroso dérivés avec les sels métalliques employés. Les mélanges de composés phénoliques avec les sels métalliques se trouvent dans le commerce sous le nom de sels-couleurs, la maison Kalle prépare les suivants: sel pour vert (résorcine et sulfate ferreux), sel pour jaune (résorcine et sulfate de nickel), sel pour noir (2-7 dioxynaphtalène et sulfate ferreux), sel pour brun (résorcine et sulfate de cobalt). La méthode d'application est la suivante : on imprime les sels-couleurs, convenablement épaissis, on sèche modérément, on passe dans un bain chaud de nitrite de soude, où le tissu doit rester au moins 5 secondes, on exprime et puis on passe immédiatement au Mather-Platt ; ce dernier passage peut à la rigueur être suprimé, mais en le donnant la solidité de nuances y gagne, ainsi que l'intensité. Comme on voit, le procédé laisse suffisamment à désirer en fait de simplicité, outre qu'il faut avouer qu'il est bien difficile d'obtenir un bon blanc, les colorations ainsi obtenues ayant assez de tendance à couler sur le blanc. On peut aussi foularder le tissu dans le mélange des sels-couleurs et puis imprimer des réserves préparées avec du sel d'étain, additionnées de matières colorantes basiques. Le procédé est assez ingénieux, mais nous croyons qu'il ne recevra pas beaucoup d'applications.

Un procédé qui a quelques points de rapport avec celui-ci est le procédé des bleus nitroso, ainsi appelés par les Farbwerke, et au moyen duquel on a réussi à préparer sur le tissu directement et à y fixer les bleus de Meldola ; mais comme cela regarde plutôt une nouvelle méthode que des nouvelles matières colorantes, nous en parlerons dans le chapitre y relatif.

(*A suivre.*)

SUR LA COMBINAISON NON COLORANTE DU TÉTRAZOTOLYLSULFITE DE SODIUM AVEC LA β-NAPHTYLAMINE ÉTHER ET SA TRANSFORMATION EN MATIÈRE COLORANTE

Par MM. A. SEYEWETZ et BLANC.

On sait que le sulfite de sodium donne, avec les dérives di et tétrazoïques, des combinaisons dans lesquelles les propriétés des diazoïques sont masquées. Celles-ci, en effet ne fournissent plus avec les amines et les phénols, de matières colorantes. Mais si l'on expose à la lumière, le

Digitized by Google

dérivé sulfité additionné de l'amine ou du phénol, la matière colorante prend naissance.

Nous avons recherché le mécanisme de cette réaction dans le cas particulier du tétrazotolylsulfite de soude et de la β.-naphtylamine-éther ; ayant reconnu qu'en mélangeant ces deux substances, on pouvait obtenir une combinaison non colorante, qui, après avoir été isolée, est susceptible de donner, sous l'action de la lumière, la même matière colorante que le mélange des réactifs. Nous avons déterminé d'une part, la constitution du composé non colorant, d'autre part celle de la matière colorante.

1° Combinaison du dérivé tétrazoïque de la tolidine avec le sulfite de soude. — Pour obtenir de la préparation de cette combinaison le meilleur rendement, il faut une quantité de sulfite de soude égale au triple de la quantité théorique. Quel que soit l'excès de sulfite de soude employé, la formule du composé correspond toujours à la combinaison de une molécule de tétrazotolidine, pour deux molécules de sulfite de soude. Ce dérivé sulfité est purifié par cristallisation dans une solution de sulfite de soude à 10 p. 100, puis lavé à l'eau saturée de tétrazosulfite alcalin. Il répond à la composition centésimale suivante :

Pour la formule

$$\begin{array}{l} CH^3-C^6H^3-N=N-SO^3Na \\ \quad\quad | \\ CH^3-C^6H^3-N=N-SO^3Na \end{array}$$

Trouvé.		Calculé.	
C.....	31,6	C.....	3
H.....	2,95	H.....	
N.....	12,9	N.....	1
S.....	14,2	S.....	1
Na.....	10,25	Na.....	

2° Combinaison du [illegible] **soude avec la β.-**[illegible] — Nous avons con[illegible] ge une solution de [illegible] ude à une solution d[illegible] naphtylamine er [illegible] e huileux jaune [illegible] elques heures de [illegible] oduit jaune cristallin. [illegible] e de tétrazosulfite, pour [illegible] -naphtylamine éther, que [illegible] meilleur rendement. On est [illegible] sur un assez grand volume de [illegible] donnée la faible solubilité de [illegible] (7 à 8 gr. par lit. à 12°). On [illegible] 1 centimètre cube d'acide [illegible] éviter la dissociation du [illegible] u.

[illegible] de suite le produit jaune [illegible] tion du produit huileux [illegible] uantité d'alcool froid ; cette [illegible] iée par cristallisation dans [illegible] 0 p. 100, chauffée vers 80° ; il [illegible] passer cette température, car au-dessus, la transformation partielle du composé non colorant en matière colorante rouge se produit.

Propriétés. — Cristaux jaune orangé, se décomposant sans fondre vers 160°, insolubles dans l'alcool froid, très peu solubles à chaud, insolubles dans l'éther, le benzène et le chloroforme. Par les acides étendus à l'ébullition, où à froid, par les acides concentrés, il se dégage de l'acide sulfureux. Avec les alcalis, il se produit au sein de l'alcool, un précipité très peu soluble dans l'eau et l'alcool. Par ébullition prolongée avec l'alcool, il se dégage de l'acide sulfureux, et le produit jaune se transforme en matière colorante rouge.

L'analyse centésimale du composé conduit aux résultats suivants :

Pour la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ NH-N\left\langle\begin{array}{l}SO^3H\\ C^{10}H^6-NH-C^2H^5\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \quad\quad | \\ C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}NH-N\left\langle\begin{array}{l}C^{10}H^6-NH-C^2H^5\\ SO^3H\end{array}\right.\\ CH^3\end{array}\right. \end{array}$$

Trouvé.		Calculé.	
C.....	61,4	C.....	61,7
H.....	5,6	H.....	5,14
N.....	11,4	N.....	11,3
S.....	8,55	S.....	8,67

$C^6H^3\left\langle CH^3\right.$ Tétrazosulfite de soude. Chlorhydrate de β-naphtylamine-éther.

$$+\ \begin{array}{l} C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ NH-N\left\langle\begin{array}{l}SO^3H\\ C^{10}H^6-NH-C^2H^5\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \quad\quad | \\ C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}NH-N\left\langle\begin{array}{l}C^{10}H^6-NH-C^2H^3\\ SO^3H\end{array}\right.\\ CH^3\end{array}\right. \end{array}$$

Combinaison non colorante.

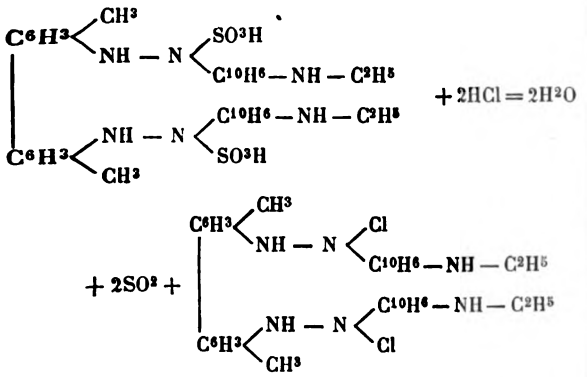
On ne retrouve en effet plus de sodium dans cette combinaison, et si on la traite en solution alcoolique par la potasse ou la soude, on obtient un sel de potassium ou de sodium insoluble dans lequel la quantité de potassium correspond à la saturation exacte des deux SO^3H :

Trouvé : 9,55 % Calculé pour $2SO^3H$ 9,58 %

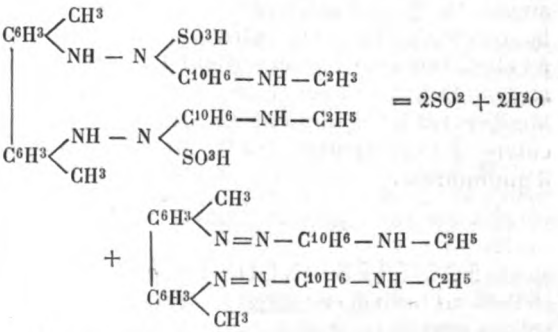
Les propriétés de cette combinaison concordent avec la formule que nous proposons. Le corps n'est pas colorant, et ne renferme pas de

Digitized by Google

groupes chromophores. Il dégage SO^2 par les acides, sans donner pour cela de matière colorante avec l'acide chlorhydrique, probablement d'après l'équation suivante :



3° Transformation de la combinaison non colorante en matière colorante. — Soumise à l'action de la lumière, la combinaison se transforme en matière colorante. Nous avons obtenu cette matière colorante pure en laissant bouillir la combinaison non colorante avec l'alcool pendant 7 à 8 heures, puis abandonnant la solution alcoolique au refroidissement. La matière colorante se sépare plus facilement, par refroidissement, que le composé non colorant. Nous avons constaté le départ d'acide sulfureux, que l'on retrouve dans la solution alcoolique, probablement d'après l'équation suivante :



Propriétés. — Poudre rouge, se décompose sans fondre à 150°, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble à chaud, assez soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, peu soluble dans l'éther, insoluble dans les acides étendus. Les acides concentrés donnent des solutions variant du violet au bleu.

Nous avons identifié cette matière colorante a celle obtenue directement par l'action du chlorlydrate de β-naphtylamine-éther, sur le chlorure de tétrazotolidine.

NOUVELLES COULEURS

Par suite d'un accident arrivé au dernier moment la planche d'échantillons n'a pu être prête à temps, elle accompagnera le prochain numéro.

au lavage et à la lumière, mais assombrit la nuance.

Les teintures se laissent ronger en blanc par le sel d'étain ou la poudre de zinc. Le brun diaminéral s'associe facilement au Bleu diaminéral R et au Noir diaminéral B.

Le brun diaminéral G teint la mi-laine et la mi-soie.

Grenat d'alizarine a l'acide R (*Meister*).

(Éch. n° 60.)

Cet échantillon a été teint avec :

4 % grenat d'alizarine a l'acide R.
10 % sulfate de soude.
4 % ac. sulfurique.

On fait bouillir 1 h., ajoute 3 % bichromate de potasse et continue l'ébullitition pendant 1 h.

Japonine dianile G (*Meister*).

(Éch. n° 59.)

Noirs Columbia 3B et 4B (*Actien*).

(Éch. n°s 61 et 62.)

ıvoir égalisant de ces nouvelles couleurs, uance nourrie les distinguent des prémarques de noirs columbia; les autres ...s sont les mêmes.

tion ... à l'ordinaire 1 h. à l'ébullition ... ant, car au dessous de 7... ...ellement. Le bain ... ...inée, il faut rin...

Noir acide ...

(Éch. n°...

Les propriétés particulières de ... noir acide sont sa bonne solidité à la lum... sa complète inertie envers le coton qui per... d'obtenir les effets de blanc avec des fils de coton. Les bains, pour s'épuiser, doivent être très acides, sur bain neutre le noir acide B n'a qu'une faible affinité pour la fibre.

La teinture s'effectue à l'ébullition avec addition de 10 % bisulfate de soude ou 10 % sulfate neutre et 4 % ac. sulfurique. Pour les étoffes prenant difficilement la teinture, on remplace l'acide sulfurique par 3 à 5 % d'acide acétique et après 1 h. l'ébullition, on ajoute tous les 1/4 d'heure une quantité de 3 à 6 % d'acide sulfurique étendu.

Digitized by Google

NOIR D'ALIZARINE A L'ACIDE R ET 3B (*Meister*).

(Éch. n° 64.)

La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude (10 °/₀) et d'acide sulfurique (4 à 5 °/₀ selon la dureté de l'eau). On entre à 50-80° et monte à l'ébullition que l'on maintient 1 h. On ajoute au bain le bichromate et l'ac. sulfurique, et fait bouillir 1/2 h. Si l'on fait usage d'appareil de cuivre il faut ajouter 1/2 °/₀ de sulfocyanure d'ammonium.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 juin 1901.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, F. Binder, A. Fischesser, G. Forel, G. Freyss, A. Kopp, E. Nœlting, C. Schœn, A. Thierry-Mieg, A. Wehrlin, Ch. Weiss, E. Wild, G. Wyss. F. Oswazd. Total 14 membres.

Les procès-verbaux des deux dernières séances sont lus et adoptés.

Rectification au procès-verbal du 15 mai 1901 : Rapport de M. Dépierre sur l'Exposition de 1900. — Le secrétaire mentionne une erreur qui s'est glissée dans la dernière phrase. Celle-ci doit-être rétablie ainsi qu'il suit :

« Le secrétaire, au milieu des applaudissements du comité, remercie vivement M. Dépierre de son intéressant et consciencieux travail, dont l'impression est votée. Il prie, en outre, M. Dépierre de bien vouloir en donner lecture à la séance mensuelle. »

Gallocyanines et dérivés, par M. Charles Vaucher. — M. Nœlting donne lecture de son rapport sur ce travail. Le comité, conformément aux conclusions du rapporteur, vote l'impression du mémoire de M. Vaucher, suivi du rapport de M. Nœlting.

Réserve bleu prussiate sous rouge de paranitraniline. — M. Marius Richard mordance au foulard en :

300 gr. β-naphtol.
600 — soude caustique 22°.
600 — savon Para (Paraseife).

puis imprime la réserve suivante :

200 gr. épaississant.
40 — sel ammoniac.
1000 — prussiate jaune pilé.
360 — prussiate rouge pilé.

Épaississant :

1 k. gomme en feuille (Burtschell et Gibo).
2 lit. eau.

on dissout au bain-marie et ajoute :

150 gr. acide tartrique.
180 — acide oxalique.
600 — eau.

puis, enfin :

2200 — prussiate d'étain en pâte.

On vaporise au mather-platt, on teint en diazo épaissi légèrement à l'adragante, aérer, passer au bichromate, laver, savonner, acider en acide HCl 1° B., rincer et sécher. On vire en rose immédiat si l'on veut un bleu plus violacé.

Le bleu prussiate peut s'imprimer conjointement à un blanc au sulfite ou d'autres couleurs.

Le comité vote l'impression de cette note.

Gravure des cylindres d'impression par les procédés photographiques, de M. Rolffs.

Lecture est donnée du rapport fait sur ce sujet par M. Dépierre, au nom de la commission (MM. Keller-Dorian, Charles Weiss et Jos. Dépierre).

Le rapporteur étant absent, le comité, désireux d'avoir quelques renseignements supplémentaires sur le procédé de M. Rolffs, remet la question à une prochaine séance.

M. Jules Garçon a adressé à la Société industrielle, pour les membres du comité de chimie, une brochure renfermant une conférence faite par lui à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale sur *la bibliographie industrielle*. — Le comité remercie M. Jules Garçon de son envoi.

Rapport de MM. Albert Scheurer, F. Nœlting, F. Binder et Camille Schœn, sur les deux premiers fascicules de l'Encyclopédie de M. Jules Garçon.

La Société industrielle a reçu les deux premiers fascicules de l'*Encyclopédie des industries tinctoriales*, qui viennent de paraître.

Le fascicule 32 réunit en moins de 250 pages l'analyse de tous les travaux de chimie parus dans les bulletins de la Société industrielle de Rouen, depuis sa fondation. Il remplace, à lui seul, en cette matière, toute une bibliothèque. Le dépouillement des articles est fait avec soin et exactitude. Les développements sont en rapports avec l'importance des sujets et assez étendus pour éviter au lecteur qui ne cherche qu'un résumé, la peine de recourir aux travaux originaux. Si la suite de cette publication répond à son début, son ensemble constituera un instrument de travail d'une valeur inappréciable ; elle demande à être d'autant plus encouragée qu'elle ne rapportera certainement à son auteur que l'honneur d'avoir rendu aux industries de la teinture un très grand service.

Pour que cette œuvre voie le jour et ne se trouve pas suspendue, faute des moyens d'exécution nécessaires, il faut qu'elle puisse compter sur un nombre d'adhésions considérable, et dans ces circonstances les rapporteurs, ayant pris connaissance des deux premiers fascicules, n'hésitent pas à engager toutes les fabriques d'impression et de teinture à s'y abonner.

Le fascicule 55 résume les travaux du *Laboratorio chimico centrale delle gabelle*. On y trouve d'intéressantes études sur l'analyse des fils et tissus, sur le lin du mûrier, sur l'essai comparatif des diverses soies, étude microscopique accompagnée de planches. — Il est exécuté avec les mêmes soins que le précédent.

Sur la proposition de M. Nœlting, le comité demande, à l'unaminité, l'adjonction de M. Charles Vaucher.

La séance est levée à 7 heures.

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX

BLANCHIMENT, TEINTURE ET IMPRESSION

MERCERISAGE (Notes sur le) (*Leipz. Färber Zeitung*, 1901, p. 293.)

Charles Ahnert de Barcelone propose de tremper le coton dans un bain de savon à 50°, puis sans tension dans un bain de soude caustique 30° B. à 25° C. pendant 2 h. 1/2 à 3 heures. Tordre, puis donner un passage dans un bain contenant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique (2° B.), laver et sécher. La fibre n'a pas le brillant voulu.

J. Schneider remplace la soude caustique par le sulfure de sodium à 30° B. Les résultats ne sont pas réguliers, le degré de mercerisation dépend de la quantité d'alcali contenu dans le sulfure. Schneider prétend que l'addition de méthylène, d'alcool, de buyène, de pétrole, etc., présente l'avantage d'une imprégnation plus rapide de la fibre et d'obtenir plus de brillant, mais jusqu'à présent ce fait n'a pu être confirmé. Le brillant dépend de trois facteurs :

1° De la tension.

2° De la concentration de l'alcali.

3° De la durée de l'opération.

Les usines de Höchst (E. P. 10784, 1897) ajoutent au bain alcalin du silicate de soude et prétendent obtenir le brillant sans tension. Dans un second brevet (11313), elles proposent d'ajouter de la dextrine. de l'aluminate de soude et du silicate de soude. La fibre doit s'imprégner plus rapidement.

Henry David propose d'exposer le coton après le passage dans le bain alcalin à un courant d'acide carbonique ou de lui donner un passage dans un bain monté avec du bicarbonate de soude.

Les usines d'Elberfeld emploient deux parties de soude caustique 37° B. et 1 partie de glycérine, et prétendent obtenir un bon résultat sans tension.

La Société anonyme de blanchiment, teinture et impression de Paris a pris un brevet pour la préparation d'un bain contenant 95 à 100 lit. de soude caustique 25-45° A., 1/2 à 1 lit. d'éther et 1/2 à un k. de sulfocyanure d'ammonium, et prétend que la fibre s'imprègne bien plus rapidement.

De nombreux brevets demandés dans les différents pays pour des procédés de mercerisation se basent tous sur ceux de Mercer, Lowe ou Thomas et Prévost.

Toutes ces additions au bain alcalin n'ont pas de valeur réelle, et l'on emploie en général un bain de soude caustique de 29 à 33° B. Il est presque impossible d'obtenir le brillant voulu sans employer de tension pendant l'opération.

BLANCHIMENT (Notes sur le) (*Leipz. Färber Zetiung*, 1901. p. 295.)

En 1896, E. Schweitzer a recommandé l'addition d'aniline ou de phénol à la lessive pour enlever les taches de graisse minérale lors du blanchiment des tissus de coton (Voir Bull. de la Société industrielle de Mulhouse, 1896, p. 321.)

A. Saget a obtenu les mêmes résultats en employant l'huile pour rouge.

On peut tremper le coton dans un bain monté avec 5 % d'huile pour rouge et vaporiser, puis blanchir ou ajouter l'huile à la lessive (2 lit. par m. c.). En employant la chaux, on ajoute à la chaux son poids d'huile, puis l'eau nécessaire.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

Appareil pour étendre et sécher simultanément les tissus de coton [*Aykroyd et Graham*] (E. P. 23025, 18 nov. 1899-10 nov. 1900).

Le séchage s'effectue en disposant la machine à étendre les tissus dans une chambre chauffée.

Le chauffage s'obtient au moyen de boîtes en fer A (fig. 148 à 152) qui communiquent avec un tuyau ou une chambre B où l'on maintient un vide partiel en

Fig. 148.

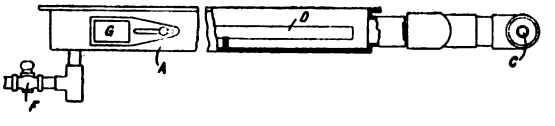
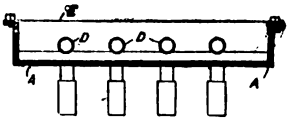
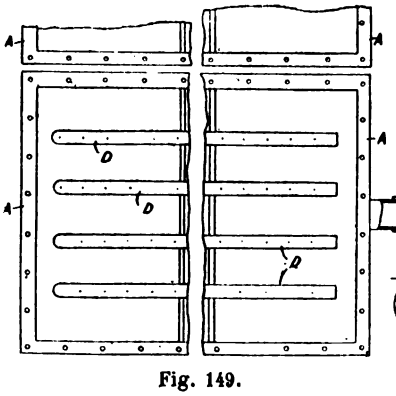


Fig. 150.





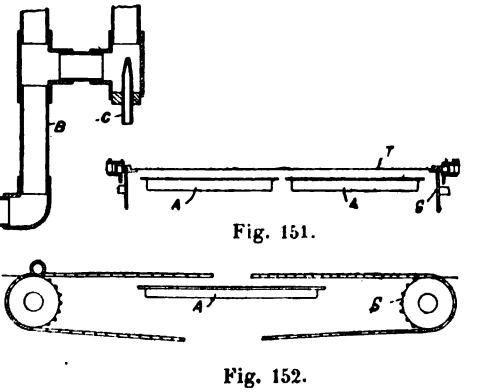


Fig. 151.

Fig. 149.

Fig. 152.

injectant par C de la vapeur ou l'eau. Dans les boîtes A on dispose des tubes métalliques perforés D qui apportent un mélange convenable d'air et de gaz pour constituer un Bunsen parfait. Les boîtes A sont

Digitized by Google

recouverte hermétiquement de plaques en cuivre E, et on les double d'amiante pour éviter les pertes de chaleur par radiation du côté où elle n'est pas nécessaire. Des fenêtres à coulisses en mica permettent de surveiller l'intérieur. Les boîtes A sont convenablement disposées dans la machine à ramer comme par exemple dans les figures 151 et 152 où S est la chaîne et T le tissu.

Appareil perfectionné pour le mercerisage des filés [*A. Wyser*] (E. P. 22292, 7 nov. 1899-6 oct. 1900).

Les écheveaux placés sur un dévidoir mobile sont exposés à l'action du liquide mercerisateur. Les dévidoirs sont munis de 2 barres également mobiles.

Fig. 153.

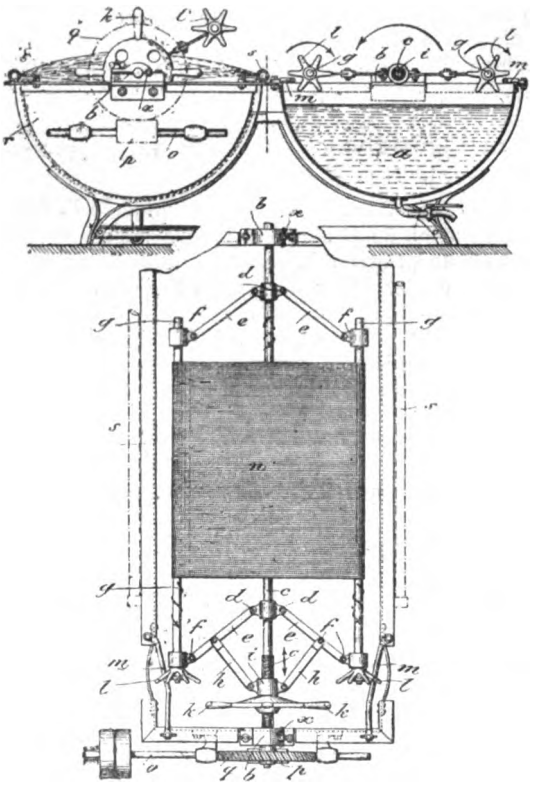


Fig. 154.

Des roues à étoiles font tourner les barres. Les dévidoirs sont mobiles, et la liqueur mercerisante ou de lavage sort en jets de 2 tubulures longitudinales placées au-dessus des cuves (fig. 153 et 154).

L'arbre *c* d'un dévidoir est monté sur les supports *b* au-dessus de la cuve *a*. *b* est formé de deux parties, la partie supérieure est détachable et permet de déplacer l'arbre *c*. Les pivots *d* montés sur l'arbre *c* supportent les tiges *e* réunies aux pivots *f* des barres *g*. Ces barres peuvent tourner dans les anneaux *f* et portent des roues à étoiles *l*, dont les dents s'engorgent avec les pièces de contact *m*.

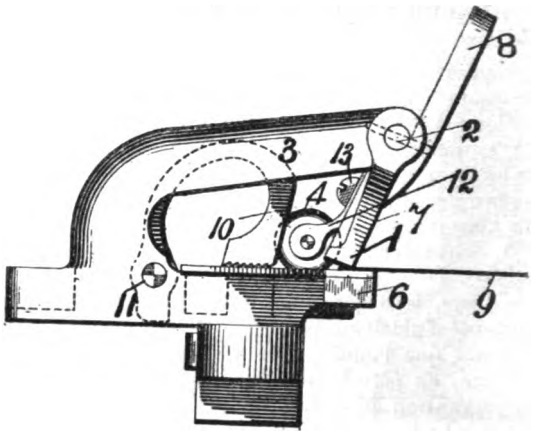
Un arbre *o* permet de faire tourner, le dévidoir. On peut transporter le dévidoir de la cuve *a* à la cuve *r* où les tubes *s* perforés permettent de laver les filés *n*.

Perfectionn. aux pinces des machines à ramer [*W. Birtwistle*] (E. P. 10005, 31 mai-15 déc. 1900).

Ce brevet a pour objet la fabrication de pinces à la fois économiques, efficaces et durables.

Ces pinces (fig. 155 et 156), forment les chaînons d'une chaîne et comprennent une mâchoire supérieure 1 qui porte sur l'axe 2, supporté par les tiges 3,3.

Fig. 155.



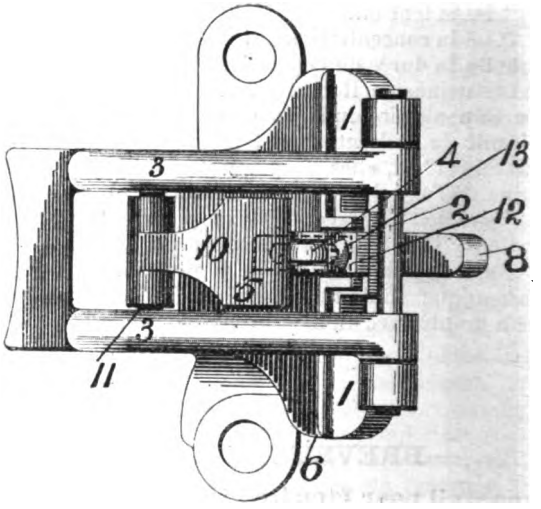


Fig. 156.

Derrière et en bas de la mâchoire 1 se trouve une roulette 4 qui, lorsque la pince est fermée est reçue dans une cavité 5 de la mâchoire inférieure 6. La pince s'ouvre comme d'habitude par la face 7 ou son prolongement 8.

Pour être sûr que le tissu 9 soit bien tendu, on dispose une mâchoire additionnelle 10 mobile en 11, dont l'extrémité repose sur la mâchoire inférieure 6. Quand le tissu est introduit la mâchoire est levée en même temps que 1, par la roulette 4, et lorsque le tissu est en place, la mâchoire 10 vient s'appuyer sur le tissu en même temps que la roulette, et elle aplanit la surface de la lisière et enlève les plis.

ERRATUM

Page 173, 2e colonne, ligne 28, au lieu de lire « cuivre », lire « colorant ».

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

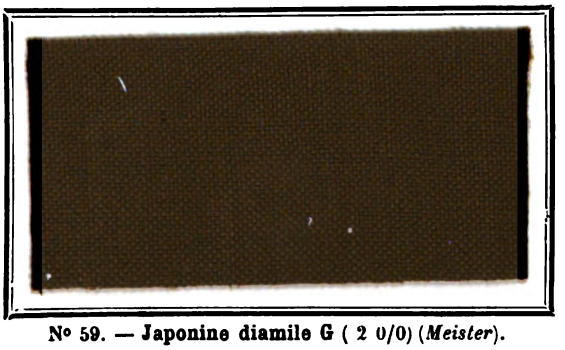
N° 56 — TOME V — 1er Août 1901

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VIII.

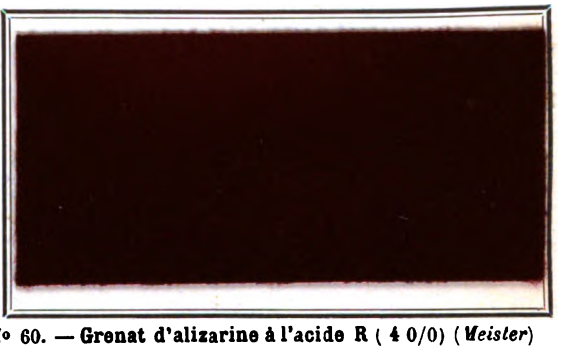
N° 57. — **Brun diaminéral G** sur satinette coton (4 0/0).

N° 58. — **Brun diaminéral G** sur satin de Chine (4 0/0).

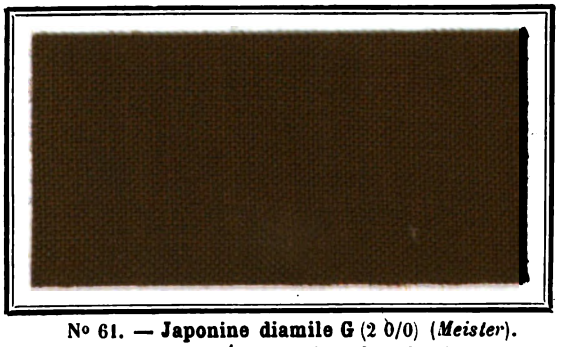
(*Cassella et Manufacture Lyonnaise.*)



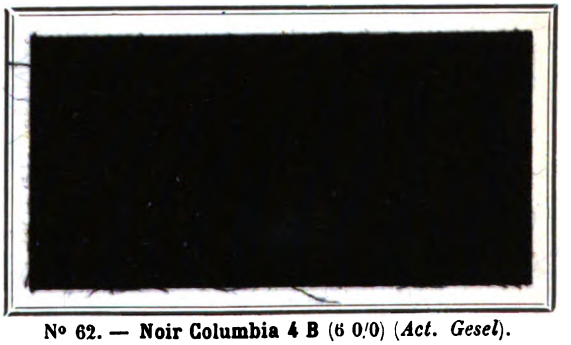
N° 59. — **Japonine diamile G** (2 0/0) (*Meister*).



N° 60. — **Grenat d'alizarine à l'acide R** (4 0/0) (*Meister*)

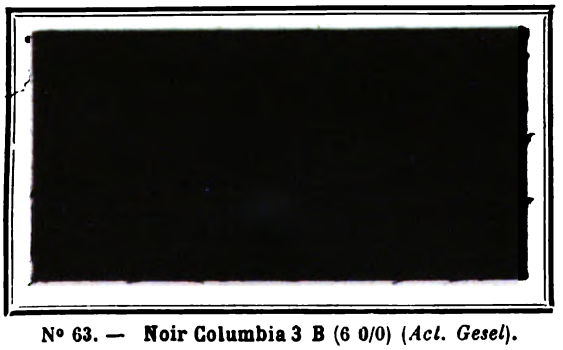


N° 61. — **Japonine diamile G** (2 0/0) (*Meister*).
(Traitée au sulfate de cuivre).

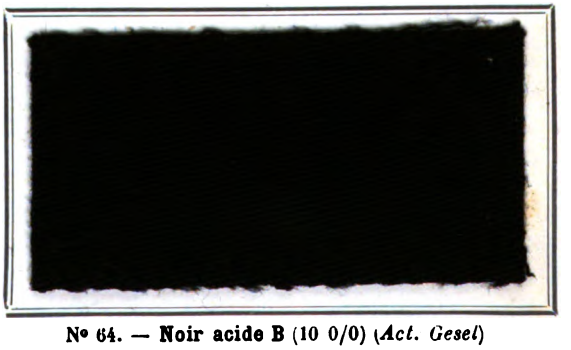


N° 62. — **Noir Columbia 4 B** (6 0/0) (*Act. Gesel*).

(*Actiengesellschaft für Anilinie Fabrikation*)



N° 63. — **Noir Columbia 3 B** (6 0/0) (*Act. Gesel*).



N° 64. — **Noir acide B** (10 0/0) (*Act. Gesel*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 57. — Tome V — 1er septembre 1901

SUR L'ANALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE COMMERCIALE

Par M. P. SISLEY.

Depuis quelque temps, on a attiré l'attention des consommateurs d'eau oxygénée sur une fraude de ce produit par l'acide oxalique.

Cette fraude, que je n'ai rencontrée qu'une seule fois, il y a plusieurs années, dans un échantillon de provenance parisienne, n'est plus employée.

Elle avait pour but de fausser le titrage de ce produit par le permanganate de potasse ; et, il faut bien le dire, l'acide oxalique répondait mal au but poursuivi par les fraudeurs ; car, comme chacun sait, le titrage de l'acide oxalique par le permanganate de potasse doit se faire dans certaines conditions, c'est-à-dire à chaud, vers 60° et en liqueur fortement acide. L'eau oxygénée se titre au contraire en liqueur acide diluée et froide. En sorte que si l'on opère en liqueur pas trop acide, l'addition de permanganate ne fausse le dosage de l'oxygène que d'une petite proportion qui varie avec les conditions de l'expérience.

Je n'insisterais pas davantage sur la recherche de l'acide oxalique dans l'eau oxygénée, si l'on n'avait donné récemment un procédé de recherche de cette falsification absolument inexact et qui a déjà été l'objet de critiques justifiées de la part de M. G. Arth (1).

Ce procédé, qui a amené des constestations entre vendeurs et acheteurs, consiste à additionner l'eau oxygénée d'ammoniaque jusqu'à réaction nettement alcaline, puis un excès de solution de chlorure de calcium, cette réaction devant donner avec l'eau oxygénée renfermant de l'acide oxalique un précipité d'oxalate de calcium. M. Arth a démontré, ce qui était facile à prévoir, que dans ces conditions il se formait avec l'eau oxygénée exempte d'acide oxalique un précipité de bioxyde de calcium hydraté, ce qui pouvait faire supposer la présence de l'acide oxalique. J'ajouterai qu'en outre il se forme toujours un précipité de phosphate de chaux, car l'eau oxygénée commerciale renferme toujours une certaine proportion d'acide phosphorique, cette addition ayant pour but de lui donner une certaine stabilité.

Pour rechercher l'acide oxalique, rien n'est plus aisé : il suffit de neutraliser l'eau oxygénée par l'ammoniaque, d'ajouter un excès d'acide acétique, puis de la solution de chlorure de calcium ; dans ces conditions il n'y a pas précipitation de bioxyde ou de phosphate de calcium, et dans le cas de l'acide oxalique on obtient un précipité cristallin complet d'oxalate de calcium.

Pour doser l'acide oxalique on peut recueillir ce précipité sur filtre, le laver, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué et le titrer par le permanganate de potasse en suivant la méthode de Fleïscher. On peut encore le calciner et le peser à l'état de carbonate de calcium, d'où l'on déduit le poids d'acide oxalique par le calcul.

Le titre de l'eau oxygénée commerciale s'exprime par le volume d'oxygène mesuré à zéro et sous la pression de 760 mm. qu'est capable de dégager l'unité de volume de l'échantillon.

Les méthodes basées sur la décomposition de l'eau oxygénée par la chaleur et la mesure du volume d'oxygène dégagé ont toutes l'inconvénient d'être d'un emploi assez délicat et de laisser une certaine incertitude quant à la décomposition totale de l'eau oxygénée.

Les deux méthodes les plus pratiques sont le titrage au permanganate de potasse et la méthode iodométrique. Ces deux méthodes, qui donnent des résultats identiques, se contrôlent l'une et l'autre.

Méthode au permanganate de potasse. — Mesurer 25 c. c. de l'échantillon, les étendre à 250 ; de cette liqueur prélever 10 c.c., étendre d'environ 100 c. c. d'eau, aciduler avec 4 c. c. d'acide sulfurique pur et titrer par une liqueur de permanganate pur à 5 gr. 65 par litre jusqu'à coloration rose permanente. Le nombre de c. c. employés donne le nombre de volumes d'oxygène

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, p. 435.

Digitized by Google

mesuré à 0° et sous la pression de 760 mm. que l'échantillon est capable de dégager.

L'équation de la réaction est la suivante :

$$2KMnO^4 + 5H^2O^2 + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O + O^{10}.$$

Méthode iodométrique. — De la liqueur précédente, on prélève 10 c. c. que l'on additionne de 10 c. c. de solution d'iodure de potassium pur à 20 % et 2 c. c. d'acide chlorhydrique pur; au bout de 10 minutes, on neutralise par le bicarbonate de soude et l'on titre l'iode, mis en liberté par l'hyposulfite de soude 1 p. 10 normal.

Le nombre de c. c. d'hyposulfite employés multiplié par 0,5594 donne le volume d'oxygène.

L'équation de la réaction est la suivante :

$$H^2O^2 + 2KI + 2HCl = 2KCl + 2H^2O + I^2.$$

L'emploi de ces deux méthodes permet de reconnaître si l'eau oxygénée renferme des composés capables de réduire le permanganate et de fausser le titrage par cette méthode.

Dans le cas de l'acide oxalique, la différence obtenue dans les deux titrages permettra de le doser. Dans ce cas il faut légèrement modifier le procédé comme suit :

Opérer le dosage de l'oxygène par le permanganate, comme nous l'avons dit, jusqu'à coloration rose fugace; à ce moment, pour détruire la totalité de l'acide oxalique, il convient d'aciduler plus fortement et de chauffer à 60°.

La différence de volume d'oxygène obtenue par la méthode au permanganate ainsi modifiée et la méthode iodométrique peut être facilement transformée en acide oxalique, sachant que 1 litre d'oxygène correspond à 11 gr. 22 d'acide oxalique cristallisé ou à une quantité correspondante d'un oxalate alcalin.

L'eau oxygénée commerciale renferme des impuretés dont la présence peut être plus ou moins nuisible au blanchiment des matières textiles.

La présence du fer se décèle par le sulfocyanure de potassium, il ne doit pas exister, ou en proportion infinitésimale dans les produits de bonne qualité.

On recherchera par l'acide sulfurique la présence des sels de baryum, qui sont également très nuisibles. L'alumine ne doit exister qu'à l'état de traces et se reconnaît en additionnant l'eau oxygénée d'ammoniaque.

Les produits commerciaux renferment toujours une certaine proportion de chlorure et de sulfate de sodium; ils sont sans danger pour le blanchiment, mais ne doivent pas exister en trop grande quantité, car ils rendent l'eau oxygénée instable.

L'eau oxygénée commerciale est toujours légèrement acide, cette acidité ne doit pas dépasser 1 gr. 50, d'acide sulfurique par litre. Cette acidité est donnée en partie par de l'acide phosphorique ou du phosphate acide de soude, cette addition, sans danger, donne à l'eau oxygénée une certaine stabilité.

On retrouve quelquefois dans l'eau oxygénée un peu de sels ammoniacaux provenant de ce que le produit trop acide a été neutralisé par l'ammoniaque. Tous les échantillons renferment une petite proportion de silice qui provient du bioxyde de baryum employé à la fabrication.

L'eau oxygénée est enfin quelquefois additionnée d'une petite quantité de chlorure de magnésium, dans le but de faciliter le blanchiment. Cette addition n'est pas à conseiller.

Voici ci-dessous, à titre d'exemple, l'analyse de trois échantillons de bonne qualité :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Oxygène %, en volumes...	10,00	10,8	10,4
Acidité en P^2O^5, par litre..	1,77	1,03	0,93
Extrait sec 100° — ...	1,41	5,30	5,84
SO^4Na^2 — ...	0,52	2,15	1,82
NaCl — ...	1,65	4,30	5,00
P^2O^5 — ...	0,53	0,18	0,10
SiO^2 — ...	0,28	0,35	0,21
$NH^3.Fe^2O^3.MgO$ — ...	néant	néant	néant
Al^2O^3 — ...	traces	traces	traces

NOTE SUR L'ACIDE XANTHOGÉNIQUE DE CELLULOSE

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

Dans le premier compte-rendu que nous avons publié sur la synthèse du sel sodique de l'acide cellulosexanthogène, nous avons dit que les meilleures conditions pour la réaction sont, d'après les expériences : 1° la conversion de la cellulose en cellulose alcaline dans les proportions moléculaires $C^6H^{10}O^5$: 2NaOH, et 2° le traitement du produit par le bisulfure de carbone dans la proportion $C^6H^{10}O^5$: 2NaOH : CS^2.

Dans ces proportions on emploie deux fois autant d'hydrate alcalin que pour le xanthate de la formule :

$$CS\begin{cases} OC^6H^9O^4 \\ SNa \end{cases}$$

Le second molécule NaOH paraît se combiner avec le résidu de cellulose. Sa fonction consiste sans doute à hydrater ou hydrolyser partiellement la cellulose. Il est peu douteux que dans le cycle de réactions l'unité de cellulose a la forme hydrolysée $C^6H^{10}O^5H^2O$, au lieu de laquelle nous pouvons écrire $C^6H^{10}O^5NaOH$, et on peut écrire d'une façon analogue la formule du xanthate produit dans la réaction originale :

$$CS\begin{cases} OC^6H^9O^4.NaOH \\ SNa \end{cases}$$

Il est difficile de prouver cela directement, attendu que les alcali-celluloses se dissocient

Digitized by Google

dès qu'elles se trouvent en présence d'un excédent d'eau suffisant. Mais dans cette communication, dans laquelle nous parlerons d'une série de ces dérivés de cellulose, nous décrirons un xanthate de la formule $Na.SSCO.C^{24}H^{39}O^{19}$ qui est insoluble dans l'eau, mais qui se dissout librement dans des solutions diluées d'hydrate alcalin, dans lequel, par conséquent, une partie des groupes OH de la cellulose manifeste une fonction nettement acide.

On peut donc présumer que dans les xanthates formés dans la réaction originale, une partie de l'alcali, qui certainement est nécessaire à la réaction, se combine avec le résidu de cellulose et persiste dans cette combinaison, lorsque le produit est dissout et soumis aux conditions de dissociation mentionnées ci-dessus.

Une importante preuve collatérale de l'association intime des groupes NaOH avec les hydroxyles de cellulose dans les alcali-cellulose se trouve dans ses réactions avec le chlorure de benzoyle.

Le monobenzoate $C^6H^9O^4OBz$ s'obtient aisément comme produit principal de la réaction, lorsque les réactifs sont mis en présence dans les proportions moléculaires :

$$C^6H^{10}O^5 : 2.O - 2.S\,NaOH : 1.O - 1.5\,BzCl.$$

Avec une cellulose fibreuse (du coton) nous obtenons 80 à 85 % du rendement théorique et il importe de remarquer que la structure fibreuse n'est pas affectée.

D'autre part, dans la préparation du dibenzoate, la réaction ne montre pas une proportion économique semblable, il faut employer les réactifs en excès. Avec d'autres hydroxy-composés, Skranp a trouvé que pour atteindre le maximum de benzoylation, il faut employer les réactifs dans ces proportions : M.OH : 7NaOH : 5BzCl (*Monatsh*, **10**, 389).

Traitée par les réactifs employés dans ces proportions, la cellulose de coton se convertit en dibenzoate $C^6H^8O^3\,(OBz)^2$, à raison de 90 % du rendement théorique. La formation de l'ester supérieur est accompagnée de désintégration. Avec le microscope on discerne de suite que le dibenzoate, dans un produit mixte, le monobenzoate, conserve en général la structure caractéristique de la cellulose fibreuse primitive, tandis que le dibenzoate prend la forme d'une masse amorphe.

Ces faits montrent définitivement que deux groupes OH entrent en réaction avec l'hydrate alcalin et comme la formation d'une alcali-cellulose est la première phase dans la production de l'ester benzoylique aussi bien que dans celle de l'acide xanthogénique, nous pouvons présumer que dans le dernier cas deux groupes OH prennent également part à la réaction. Cette conclusion concorde avec la proportion de NaOH et de cellulose, proportion dont nous avons déterminé plus haut le minimum requis pour convertir complètement la cellulose en un produit soluble, savoir : $2NaOH : C^6H^{10}O^5$.

Nous avons maintenant à considérer le groupe spécifiquement caractéristique des acides xanthogéniques, c'est-à-dire le résidu CSS, dont les proportions quantitatives sont un critérium des agrégés de la cellulose.

Notre recherche analytique de la série de dérivés de la cellulose a été simplifiée par l'observation ultérieure des affinités du groupe acide. Ses sels alcalins ne sont décomposés ni par les acides monocarboxyliques de la série grasse, ni par les acides hydroxycarboxyliques tels que l'acide lactique. D'autre part, ces acides décomposent facilement la totalité des sous-produits alcalins, qu'ils soient formés dans la réaction primitive ou par des actions intermédiaires de l'hydrate alcalin et de résidus CSS qui ont lieu quand on maintient du produit à la température ordinaire. A l'époque de la publication de nos premières recherches nous ignorions le fait que les xanthogénates de cellulose possèdent une stabilité de ce genre. En expliquant le temps qu'on a mis pour arriver à discerner la parenté existant entre les dérivés de cellulose, il faut qu'on se rappelle que la cellulose ne peut s'étudier de la même manière que les composés de carbone de faible poids moléculaire. C'est un corps complexe, dont nous ignorons les dimensions moléculaires. C'est, d'autre part, un corps complexe, d'une stabilité considérable, qui traverse des cycles entiers d'opérations sans changement essentiel. Mais cette particularité exceptionnelle de la chimie de cellulose a créé la nécessité de contrôler les réactions par des statistiques quantitatives qui sont superflues en ce qui concerne les problèmes de constitution ordinaire.

Dans nos recherches antérieures nous n'étions pas à même de séparer tous les facteurs essentiels de synthèse et décomposition des produits. Par suite d'un contrôle imparfait des conditions de la réaction dans la masse, nous traitions des produits mixtes. Les solutions, pour des raisons maintenant élucidées, étaient de peu de stabilité et se solidifiaient vite en masses de produits hydratés. Ce phénomène de reversion consiste essentiellement en une décomposition spontanée avec reproduction de cellulose (hydrates). Mais dans les phases ultérieures de reversion qui ont lieu sous forme d'une dissociation graduelle des résidus CSS caractéristiques, l'état d'insolubilité dans de l'eau est atteint longtemps avant que la décomposition ne soit complète. On a accéléré la reversion à l'état insoluble considérablement, en traitant la solution primitive par des acides tels que l'acide sulfurique et les observations ont montré que le résultat obtenu était dû à la mise en liberté de l'acide xanthique de cellulose et la décomposition plus rapide de l'acide libre.

A présent nous nous sommes occupés : 1° des produits de synthèse imparfaite dans les solu-

Digitized by Google

tions primitives, par conséquent de mélanges variables, et 2° de mélanges d'hydrates de cellulose et de sels hydratés, insolubles de l'acide xanthique de cellulose C^{24} dans les produits solidifiés ou revertis. De plus, dans les méthodes que nous avons indiquées pour la séparation des dérivés de cellulose des excès d'alcali et des sous-produits alcalins tels que carbonate de soude, sulfocarbonates et sulfures, nous n'avons employé que des agents neutres de déshydratation, plus particulièrement de l'alcool et des solutions concentrées de chlorure de sodium. En précipitant les produits sous forme de masses gélatineuses, nous avons rendu le procédé de lavage extrêmement lent et l'analyse des produits souffrait du degré incertain de décomposition qui accompagne les procédés d'isolation et de purification.

Nous ne discuterons pas en détail ces difficultés, mais il est nécessaire de les signaler en termes généraux, attendu que les méthodes de traiter ces agrégés colloïdaux sont de nature spéciale et ne permettent pas la comparaison avec celles concernant la plupart des composés de carbone.

Nous allons maintenant faire connaître les grandes lignes de nos méthodes expérimentales perfectionnées, qui sont basées sur l'observation de ce que nous pouvons traiter immédiatement une solution du xanthogénate de cellulose par l'acide acétique en excès, sans attaquer l'alcali combiné avec le groupe CSS du dérivé de cellulose. Ce dernier peut donc être évalué volumétriquement, en employant de l'acide acétique ordinaire légèrement en excès, et en séparant le dérivé de cellulose par une addition d'eau salée saturée. Le précipité est séparé par filtration et l'excès d'acide acétique est évalué dans le liquide filtré. On détermine la quantité totale d'alcali en ajoutant un faible excès d'acide sulfurique ordinaire à une autre partie de la matière première, en la portant à l'ébullition pour assurer la décomposition et pour déshydrater la cellulose, et en déterminant le titrage à rebours dans la solution refroidie. Le second titrage donne la totalité de l'alcali et le premier titrage donne l'alcali en combinaison sous forme de carbonate, sulfocarbonate, etc.; la différence donne l'alcali combiné avec l'acide de la cellulose. Dans une investigation exacte on peut contrôler ceci par une observation directe du xanthate précipité. Dans ce cas, ce dernier est lavé dans de l'eau salée ou de l'alcool dilué jusqu'à ce que les lavages soient neutres; on le diffuse ensuite dans de l'eau et on le décompose par l'acide sulfurique ordinaire, comme cela a été décrit pour la solution. Les xanthates, qu'ils soient solubles ou insolubles dans de l'eau, sont immédiatement décomposés par les acides forts.

Dans toutes investigations par séries, où un échantillon primitif d'alcali-cellulose ou de xanthogénate (solution) est l'objet d'observations répétées, on connaît ou l'on détermine une fois pour toutes la quantité totale d'alcali et de cellulose dans une partie aliquote.

Ainsi, en déterminant simplement le titrage comme décrit ci-dessus on suit aisément le progrès de décomposition du dérivé de cellulose en solution.

Un autre critérium de la valeur constitutionnelle est basé sur la réaction des xanthogénates alcalins en présence d'iode avec production du dioxysulfocarbonate de cellulose.

$$2CS\begin{cases}OM\\SNa\end{cases} + I^2 = 2NaI + CS\begin{cases}OM\ MO\\S-S\end{cases}SC$$

On voit par l'équation que l'iode a une fonction équivalente à celle d'un acide. Avec les xanthogénates de cellulose purs les chiffres obtenus par le titrage avec de l'iode et de l'acide ordinaire sont par conséquent identiques, et cette identité est un critérium évident de pureté. En troisième lieu il s'agit de déterminer la quantité de soufre, et à cet effet nous avons employé uniformément la méthode dioxydation à l'aide de l'hypochlorure alcalin en excès. Cette méthode a été employée par Lindemann et Motten (*Bull. Acad. R. Belg.*, **3**. 23, 828) pour oxyder le soufre dans les sulfocarbonates en général, pour le convertir quantitativement en acide sulfurique. L'évaluation est complétée par la méthode gravimétrique ordinaire.

Dans les xanthogénates la proportion qui existe entre le soufre et le sodium, c'est-à-dire S^2: Na est un critérium de constitution. Le Na étant évalué acidimétriquement et le résultat étant confirmé par un titrage avec de l'iode comme décrit, il est nécessaire de déterminer en dernier lieu la proportion existant entre les deux corps et la cellulose, ce qui résulte immédiatement d'une évaluation quantitative de la cellulose par les méthodes usuelles.

En examinant une solution brute du xanthogénate, on ne peut faire d'autres observations directes que celles qui déterminent par la méthode acidimétrique, la proportion de l'alcali combiné avec le dérivé de cellulose.

Pour résoudre les problèmes de proportions moléculaires, on isole d'abord les produits solubles; le procédé d'isolation et de purification se trouve grandement facilité par une addition d'un léger excès d'acide acétique. Le dérivé de cellulose est ensuite précipité sous une forme voulue quelconque; en vue de l'analyse nous préparons soit une pellicule d'une épaisseur de 0 mm. 2 ou nous obtenons un précipité finement divisé en agitant avec de l'alcool ou de l'eau salée.

Grâce à une investigation analytique prolongée et en employant es méthodes, nous avons pu établir les points suivants :

Les proportions entre Na (et Na OH) et S dans

Digitized by Google

les composés isolés sont uniformément celles de la formule typique :

Les proportions entre ces deux corps et la cellulose sont toujours approximativement celles requises dans un multiple de l'unité moléculaire $C^6 H^{10} O^5$. Il y a trois phases à distinguer.

a. Dans le produit de réaction primitif, l'unité de cellulose semble être de dimensions C^6. Mais le xanthate de soude de cette formule n'est pas précipité par des agents déshydratants neutres, même après acidification.

b. Le xanthate C^{12} est caractéristique pour la solution viscose après qu'elle a reposé pendant 24 heures à la température ordinaire et persiste pendant plusieurs jours. Il est facilement isolé sous une forme pure. Les chiffres analytiques suivants sont typiques :

NaOH évaluat. acidimétrique.	29,0 c.c. $\frac{N}{10}$	0,116 NaOH
Na — iodométrique..	29,1 c.c. $\frac{N}{10}$	
Soufre par oxydation (NaOCl).	0,1697	
Cellulose.....	0,8350	

Résultats calculés par rapport à la cellulose pour le xanthate C^{12}.

Soufre.....	20,3	19,8
Sodium	7,9	7,1

c. Le xanthate C^{24} est caractéristique pour la viscose dans la phase qui précède la solification. Étant insoluble dans de l'eau, il s'isole facilement par une simple acidification avec de l'acide acétique et lavage. Les chiffres analytiques suivants sont typiques :

Résultats calculés par rapport à la cellulose pour le xanthate C^{12}.

NaOH = 11,5 c.c. $\frac{10}{N}$.

S = ...	0,0635	Soufre.....	8,7	9,8
Cellulose =	0,727	Sodium....	3,6	3,5

Un point caractéristique de la série réside dans les proportions moléculaires bien définies. L'historique de la décomposition progressive du xanthate est, d'autre part, un historique de l'agrégation progressive des unités de cellulose. Bien que nous ne puissions dire, d'après ces chiffres, que des transitions brusques ont lieu dans la masse, il semble que les états intermédiaires sont éliminés dans les procédés qui accompagnent l'isolation des produits et que, notamment, les composés C^{12} et C^{24} sont des phases bien marquantes et relativement stables.

En outre, les résultats se sont trouvés entièrement confirmés par l'analyse des dioxysulfocarbonates insolubles correspondants obtenus par la réaction de l'iode.

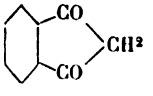
Les résultats sont exposés en termes généraux et nous avons évité la communication du grand nombre de chiffres analytiques que nous avons accumulés. Comme ceux-ci offrent un intérêt spécial par rapport à l'application technique du produit, nous en parlerons dans une communication suivante :

Nous devons exprimer notre reconnaissance à notre ami, M. T. F. Briggs, qui a fait les recherches ci-dessus avec nous.

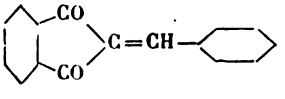
SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'INDANDIONE

Par MM. E. NOELTING et H. BLUM.

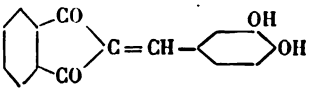
M. Wislicenus, en collaboration avec M. Koetzle a démontré que la dicétohydrindème (ou indandione d'après la nomenclature de Genève) :



entre facilement en réaction avec la benzaldéhyde en donnant naissance à un produit de condensation coloré légèrement en jaune :



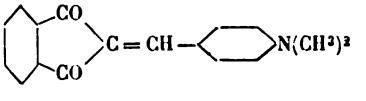
M. de Kostanecki a reconnu la nature chromogène de ce corps, en préparant un dérivé dihydroxylé, ayant les deux oxhydriles en ortho (indandione aldéhyde protocatéchique) :



Ce produit est un colorant à mordant très intense, produisant sur alumine une teinte rouge jaunâtre, sur fer, un brun ; sur chrome, un rouge-bordeaux.

Les dérivés de la benzal-indandione à groupements basiques n'étaient pas connus ; nous en avons préparé quelques-uns ; ils sont, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, des colorants basiques ; toutefois leur pouvoir colorant n'est pas très considérable. L'étude de cette série nous a, en outre, fait connaître quelques composés présentant un certain intérêt théorique.

Diméthyle-p.-*amido-benzal-indandione* :

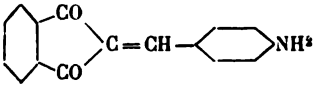


L'indandione et la diméthyle-amidobenzaldéhyde en proportions moléculaires sont chauffées en solution alcoolique. La liqueur prend

Digitized by Google

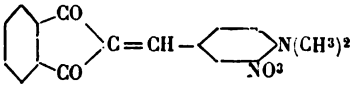
une nuance rouge brun, se trouble après peu de temps et laisse déposer un abondant précipité. La combinaison des deux substances s'effectue tout aussi bien si on les chauffe sans dissolvant à 150°. Le produit de la réaction est isolé par extraction à la benzine. Quoique difficilement soluble il cristallise de l'alcool en beaux cristaux bleu-acier. Le dissolvant le plus approprié est l'acide acétique cristallisable ; il dissout de notables quantités à chaud, en retenant très peu à froid. Le point de fusion du nouveau colorant est à 199°. Grâce à sa faible basicité il se dissout difficilement dans les acides. Son chlorhydrate ne peut être obtenu qu'en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution benzénique. Ce sel se présente sous forme d'une poudre grise, ne conservant sa couleur primitive qu'à l'abri de l'air; car en présence de vapeur d'eau il se dissocie avec mise en liberté de la base colorée. La diméthylamidobenzalindandione teint la laine, la soie, et le coton mordancés au tannin en nuances rouge vif.

P.-*amidobenzal-indandione* :



La *p*.-amidobenzaldéhyde commerciale est un polymère peu soluble et réagissant avec beaucoup de difficulté. La dépolymérisation se réalise par une dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation ultérieure à l'ammoniaque. Transformée de cette manière elle réagit facilement avec l'indandione. L'amidobenzalindandione cristallise en beaux feuillets bleus. Dans les dissolvants usuels elle est plus difficilement soluble que le produit méthyle décrit précédemment. La soie, la laine et le coton mordancés au tannin sont colorés en jaune d'or.

3′ *Nitro-4′-diméthylamido-benzal-indandione* :



La nitro-diméthyle-amidobenzaldéhyde se combine à l'indandione en solution alcoolique ou par fusion à 150°. La condensation est tout aussi nette que les précédentes. Le produit de la réaction est de couleur jaune d'or et fond à 221°. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une nuance jaune-paille. L'introduction du groupement nitro a affaibli la basicité, de telle sorte que notre corps n'est plus à même de former des sels ; il est aussi incapable de colorer les fibres textiles.

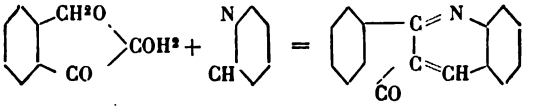
Condensation de l'indandione et de l'o.-amidobenzaldéhyde.

La condensation de l'indandione et de l'*o*.-amidobénzaldéhyde doivent nous faire connaître quelle influence exercerait sur notre chromogène un groupement amido en position ortho.

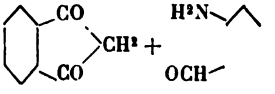
En chauffant parties égales d'*o*.-amidobenzaldéhyde et d'indandione en solution alcoolique, on observe d'abord une coloration rouge intense qui pâlit peu à peu ; après refroidissement un produit légèrement jaune se dépose.

Une comparaison de ce corps si peu coloré avec le dérivé *p*.-amidé nous fait conclure à l'impossibilité d'une seule différence isomérique.

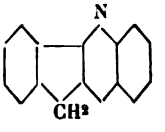
L'indandione réagissant d'une part facilement avec l'aldéhyde benzoïque, d'autre part, de par son groupement cétonique, avec l'aniline, il ne serait pas étonnant, si ces deux réactions se produisaient simultanément par l'action de l'orthoamidobenzaldéhyde :



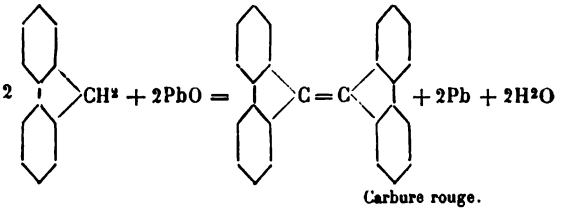
Cette supposition est corroborée par les résultats des analyses qui correspondent à un corps composé d'une molécule d'indandione et d'une molécule d'*o*-amidobenzaldéhyde, avec élimination de deux molécules d'eau.



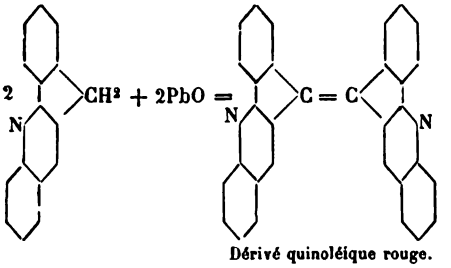
Notre corps est donc une fluorènecétone, ayant, à la place d'un noyau benzénique, un noyau quinolique. En sa qualité de cétone, il se combine à l'hydroxylamine, à la phénylehydrazine, à la nitrophénylehydrazine. Distillée à la poudre de zinc, la cétone se transforme en un analogue du fluorène :



Ce corps donne par distillation avec l'oxyde de plomb l'analogue du carbure rouge de Graebe, le bisdiphénylènéthène, également coloré en rouge et doué, grâce à la présence du groupe quinolique, de propriétés basiques :



Carbure rouge.



Dérivé quinoléique rouge.

Digitized by Google

PROGRÈS RÉCENTS DANS L'IMPRESSION DES TISSUS

Par MM. A. SANSONE et Dr L. CABERTI.

(2e article.)

PROCEDÉS NOUVEAUX OU NOUVELLES APPLICATIONS DES MATIÈRES COLORANTES DÉJA CONNUES

ARTICLES RONGEANTS ET RÉSERVES

Maintenant que nous avons passé rapidement en revue les progrès réalisés dans la production des nouvelles matières colorantes, nous allons exquisser un cadre sommaire des changements et des perfectionnements survenus dans l'industrie de l'impression.

Pendant ces dernières années on peut dire que cette branche si importante de l'industrie textile, n'a pas subi des changements essentiels ni vraiment importants, sauf l'extension énorme prise par la mercerisation du coton, grâce à l'activité de deux industriels l'un français, l'autre allemand Thomas et Prévost. Cette opération destinée à donner à cette fibre une apparence plus noble, à en rehausser l'éclat et en augmenter la résistance et l'affinité pour les matières colorantes rentre plutôt dans le progrès de la partie mécanique, d'autant plus que d'innombrables questions de brevets ont rendu presque impossible d'exposer l'état actuel de la question.

Les genres dominants de l'impression, dans presque tous les pays, sont incontestablement et toujours les genres rongeants et réserves appliquées à presque toutes les matières colorantes connues: aux couleurs directement formées sur la fibre, telles que noir d'aniline, couleurs azoïques, bleu nitroso, aux couleurs d'alizarine, aux couleurs d'aniline, soit directement sur les laques déjà formées, soit indirectement sur le mordant, sur les couleurs substantives ou directes, sur l'indigo, etc. Et dans cette branche, on a de plusieurs côtés réalisé des progrès importants, dont nous parlerons successivement. Dans l'impression directe, c'est à dire, sur fonds blancs, nous avons à signaler, bien peu de nouveau, si ce n'est la vogue que, pendant un certain de temps, ont eue les imitations des genres tissés, imitations qui, du reste, continuent plus ou moins, car depuis quelque temps, les genres tissés sont de nouveau recherchés et les imprimeurs sont obligés d'étudier continuellement des arrangements, des combinaisons de procédés qui permettent de satisfaire ce goût avec les articles imprimés.

I. — Noir Prud'homme.

Les progrès incontestablement les plus intéressants ont été réalisés dans le champ des couleurs, rongeants et réserves. Parmi eux, le procédé Prud'homme pour la production du noir d'aniline avec enluminures colorées, conserve toute son importance, car, quoique exploité depuis bien des années, il jouit encore de toute la faveur des consommateurs, et a formé l'objet de nombreuses recherches de la part des chimistes et coloristes. Le procédé, comme il fut originairement conçu, consiste dans la préparation du tissu dans un bain composé de sel d'aniline, chlorate de soude, et prussiate jaune, dans le séchage, suivi de l'impression des réserves préparées au moyen de solutions d'albumine et de couleurs plastiques, telles que jaune de chrome, laques, etc., additionnées d'acétate de soude. Au vaporisage effectué par un passage dans la machine de Mather-Platt, le noir se développe partout où les réserves ne sont pas imprimées : on peut obtenir ainsi de très jolis effets. Les défauts principaux qu'on reprochait au procédé tel quel sont : 1° que les couleurs plastiques n'ont pas assez de vivacité et surtout de transparence; 2° qu'elles durcissent considérablement le tissu ; 3° qu'elles coûtent très cher et ne se conservent pas bien. La méthode ayant acquis immédiatement une vogue énorme, on s'efforça bientôt de parer à ces désavantages, et on vit successivement proposer une quantité de perfectionnements, dont voici les plus importants.

Grafton et *Browning* mordancent au préalable, le tissu en tannin et émétique, lavent, sèchent, préparent en mordant pour noir, et ensuite impriment des réserves composées de couleurs basiques, additionnées d'acétate de soude, et finissent, comme d'ordinaire en bain de bichromate et craie ; le procédé est bon et permet d'obtenir de très jolies nuances, discrètement solides, mais la rapidité et la simplicité d'exécution qui constituent le cachet du procédé Prud'homme sont perdues.

Donald proposa d'ajouter au bain de noir d'aniline, du tannin en quantité suffisante pour fixer les couleurs d'aniline ; mais, dans ces conditions, il est assez difficile d'obtenir un bon noir, et surtout un bon blanc, à cause de la réaction qui, pendant le vaporisage, prend naissance entre le tannin et le prussiate jaune qui entrent dans la composition du bain.

Digitized by Google

Pearson imprime simplement des réserves contenant du tannin et passe le tissu vaporisé en bain de tartre émétique simplement, au lieu de bichromater; le résultat n'en est pas très heureux, le noir obtenu a toujours une nuance si bleuâtre, que dans beaucoup de cas, il ne serait pas accepté, sans compter que l'oxydation étant très incomplète, le noir est très sujet à verdir. D'autres comme Bracewell et Whitehead, ajoutent aux réserves de l'oxyde de zinc ou de l'hydrate d'alumine, qui doivent fixer les couleurs basiques; Ostwald, étant donné que le prussiate de zinc est doué de propriétés fixatrices vis-à-vis des couleurs basiques, propose l'adjonction de sulfate de zinc aux réserves; les essais faits par nous sur la méthode, ont prouvé que les colorations qu'on obtient sont douées de trop peu de solidité.

Nous étant occupés longuement de la question, nous avons proposé, avec M. Pedo, d'imprimer des réserves préparées selon la formule type suivante, sur le tissu préparé avec le mélange ordinaire pour noir additionné d'une certaine quantité de sel d'antimoine (environ 33 gr. par lit.); le noir n'est point endommagé par cette adjonction et les couleurs d'aniline sont assez solidement fixées.

Réserve pour bleu.

4 lit. eau.
1 — acide acétique.
600 gr. amidon.
150 — bleu métylène.

Cuire; à froid :

3 k. 1/2 acétate de soude.
3/4 lit. eau.

Puis, peu à peu :

850 gr. tannin-glycérine.

Le tannin glycérine se prépare en faisant dissoudre 48 k. tannin à 85 % dans 16 lit. acide acétique, 48 lit. eau et 16 lit. glycérine.

Le procédé est bon et les colorations qu'on obtient sont très vives et assez solides; toutefois, appliqué dans la pratique, on vit que la teneur très élevée d'acétate de soude contenu dans les réserves les faisait couler très facilement et qu'il fallait surveiller très scrupuleusement l'impression, pour obtenir de bons résultats. Ayant continué à s'occuper de la chose, M. Caberti, proposa tout dernièrement une série de réserves à base de couleurs d'aniline et de sulfocyanure d'étain, dont la solidité, sans être excellente, est cependant suffisante dans la plupart des cas, et dont la vivacité ne laisse rien à désirer, tout en présentant la plus grande facilité d'impression et ne demandant aucune précaution spéciale. Voici le type de ces réserves.

Réserve pour rose.

3/4 lit. blanc 15.
20 gr. éosine DB (Hoechst).
10 — éosine D5B (Hoechst).
75 c. c. eau.
30 — acétate chrome.

Blanc 15.

4 lit. épaississant.
1 250 gr. acétate de soude.
350 — sel d'étain.
100 — sulfocyanure NH_3.

Pour le vert on emploie un mélange de bleu méthylène nouveau et thioflavine; pour le bleu, le bleu-turquoise de Bayer; pour le jaune, le jaune-calicot en pâte de Geigy; pour l'orange, l'uranine DO de Hoechste, etc.

II. — Rongeants sur couleurs substantives.

Les couleurs directes ou substantives, conservent une très grande place dans l'industrie de l'impression. Leur nombre s'est toujours augmenté de termes de plus en plus intéressants, soit sous le rapport de la solidité, soit sous celui de la variété des nuances qu'on peut en obtenir en reprenant pour ainsi dire les travaux de Croissant et Bretonnière. C'est qu'on a lancé sur le marché toute une série, de colorants directs soufrés, extrêmement intéressants, à cause, surtout, de leur solidité soit au lavage, soit à la lumière; actuellement la quantité de ces couleurs est vraiment importante; elles comprennent des bleus, des bruns, des gris, des noirs d'une très grande valeur, d'autant plus que quelqu'un d'entre eux se laisse ronger par les rongeants oxydants. Relativement aux couleurs directes des anciennes séries, les applications qu'on en a faites à l'impression n'ont point diminué d'importance, et parmi elles, les effets obtenus par rongeage tiennent la première place. Le rongeant à la poudre de zinc et celui à l'acétate d'étain étaient seuls connus autrefois. Depuis bien des modifications ont été apportées aux méthodes de rongeage des couleurs substantives et aujourd'hui, nous avons, outre ces deux, le rongeant d'étain alcalin, celui au prussiate d'étain et celui au sulfo-cyanure d'étain. Les désavantages que présentait le rongeant à l'acétate d'étain, sont bien connus : principalement celui de donner un blanc très jaunâtre et d'attaquer très facilement la fibre. La maison Cassella, à laquelle revient en grande partie le mérite des grands progrès accomplis dans cette branche, s'efforçant d'éliminer ces défauts, lança successivement, ou, pour mieux dire, indiqua les deux rongeants : alcalin et au prussiate d'étain, destinés, selon ses chimistes, à remplacer le rongeant acide, appelant ainsi le rongeant à l'acétate. Voici les recettes relatives :

Digitized by Google

Rongeant alcalin.

600 gr. amidon.
1 600 — dextrine blanche.
600 c.c. eau.
3 600 gr. hydrate stanneux en pâte.

Cuire, et ajouter d'abord :

1 100 — chlorhydrate ammoniaque.

Et après refroidissement :

1 300 — tartrate ammoniaque mélangé avec :
1 200 — eau d'adraganthe 10 %.

Le tartrate d'ammoniaque est préparé en faisant dissoudre 5 k. d'acide tartrique dans 5 lit. eau et neutralisant avec ammoniaque, jusqu'à réaction légèrement alcaline.

Rongeant au prussiate.

I.
2 550 c. c. acétate d'étain 18° B.
300 gr. amidon.
1 100 — dextrine blanche.

Cuire et ajouter :

2 200 — sel d'étain.
300 — acide tartrique.

Faire dissoudre :

II.
900 gr. prussiate jaune de potasse dans
750 c. c. eau et
2 000 — gomme 1/1.

mélanger I à II après refroidissement complet.

Il est incontestable que ces deux rongeants donnent un blanc plus pur, surtout celui au prussiate, et qu'il n'attaquent pas la fibre et permettent d'associer au rongeant, les couleurs à l'albumine ; mais il est également vrai que ces deux rongeants, coûtent bien plus cher que le rongeant acide, qu'ils sont d'une préparation malaisée, et qu'ils impriment très mal, surtout celui au prussiate, à cause de la pâte d'hydrate stanneux qui remplit facilement la gravure ; somme toute, on peut dire qu'ils n'ont pas eu le succès que la maison Cassella en attendait, et que le rongeant acide a continué à être le préféré pour le travail courant.

Plus tard, au commencement de l'année 1898, dans la *Oesterreichische Leinen u. Wollen Industrie*, apparut un article du chimiste Elb, dans lequel il conseillait d'employer pour le rongeage des couleurs substantives, le sulfocyanure d'étain au lieu de l'acétate. Presque en même temps, mû par d'autres considérations d'ordre économique, nous avons essayé également l'emploi du sulfocyanure d'étain et, ignorant l'essai de M. Elb, nous arrivions aux mêmes conclusions, savoir que le blanc au sulfocyanure d'étain, outre que considérablement plus économique que tous les autres, se prépare et s'imprime beaucoup plus facilement, ronge mieux et plus facilement et n'endommage presque pas la fibre. Voici la formule à laquelle s'est arrêté M. Caberti et qui, employée par lui depuis bientôt trois ans, lui a donné les meilleurs résultats.

Blanc au sulfocyanure d'étain.

10 lit. adraganthe 60 gr. p. lit.
1 500 gr. sel d'étain cristaux.
550 — sulfocyanure ammoniaque crist. commun (De Haen).

Outre les avantages plus haut mentionnés, ce blanc présente celui de demander un vaporisage très court, de manière que, même pour les nuances les plus foncées qui demandaient au moins deux passages au Mather-Platt, un seul passage est plus que suffisant. Encore l'emploi du sulfocyanure d'étain a permis la fabrication de quelques autres genres, autrement impossibles ou au moins très difficiles à exécuter ; nous allons en donner en peu de mots une description.

III. — Bistre de manganèse.

Le genre bistre de manganèse rongé, qui eut et a encore beaucoup de vogue, est obtenu par un procédé assez long et compliqué ; on doit, en effet, préparer le tissu en sel de manganèse (chlorure ou sulfate), sécher, fixer par un passage en alcali, laver, oxyder l'oxydule par un passage en hypochlorite, laver, sécher et puis imprimer les rongeants composés de sel d'étain et d'un acide organique, d'ordinaire l'acide tartrique. On proposa successivement différentes modifications à ce procédé, pour le rendre plus simple et rapide, mais aucune n'entra dans la pratique, sauf peut être la méthode de Balanche, basée sur l'emploi d'un mélange de chlorure, de manganèse, acétate de soude et bichromate de potasse ; au vaporisage, l'acétate de manganèse qui se forme, se décompose en oxydule, qui s'oxyde aux dépens du bichromate, en donnant naissance au peroxyde qui reste stablement fixé sur le tissu. La méthode, facile à appliquer par impression ou pour l'obtention de teintures unies, ne se prête pas pour le genre bistre rongé, sinon à la condition de développer le bistre par vaporisage, le laver, le sécher, puis l'imprimer avec les rongeants ; si on cherche en effet à imprimer les réserves ordinaires, mêmes surchargées d'acide, sur le tissu préparé avec le mélange-manganèse-acétate-bichromate, on ne réussit pas à avoir un blanc, ni à plus forte raison, de bonnes réserves colorées. Si, au contraire, on imprime le blanc au sulfocyanure d'étain, on obtient un très joli blanc avec un seul passage au Mather-Platt, de même que de bonnes réserves colorées. La méthode ainsi se rapproche beaucoup de la méthode Prud'homme pour le noir, avec l'avantage que les pièces, une fois mordancées avec le mélange producteur du bistre et séchées, peuvent rester indéfiniment avant l'impression non seulement sans crainte de voir le succès compromis, mais on peut encore le sécher sur les tambours sans aucune crainte, deux conditions qui sont impossibles à réaliser avec le procédé Prud'homme. Voici la recette pour le blanc :

Digitized by Google

Blanc B.

1 lit. eau adraganthe 65/1.
1 lit. épaississant d'amidon.
500 gr. sel d'étain.
1/2 lit. solution saturée d'acide tartrique épaissie avec
500 gr. dextrine blonde
300 — sulfocyanure d'ammoniaque crist.
240 — oxalate d'ammoniaque crist.

L'addition de ce dernier est nécessaire pour empêcher que le blanc soit verdâtre, à cause de l'oxyde de chrome, qui se fixerait sur la fibre. Pour avoir des réserves colorées, il suffit d'additionner ce blanc de matières colorantes basiques. Si l'on veut une plus grande solidité, on peut ajouter du tannin. Après l'impression, on passe une fois au Mather-Platt, on lave au large et on savonne à 40-50°. Comme on voit, le procédé, que j'ai appliqué en grand depuis plusieurs mois, est très simple et les résultats qu'on en obtient sont très satisfaisants.

Voici, d'autre part, la recette pour la préparation du bistre selon la méthode de Balanche, plus ou moins modifiée pour l'adapter à la production de l'article réserve :

SOL. A.

600 gr. bichromate potassium.
9 lit. eau.

SOL. B.

1 050 gr. chlorure de manganèse.
2 lit. 1/2 eau.

Mélanger les deux solutions froides puis, au moment de l'emploi, ajouter au mélange 1 540 gr. acétate de soude. Cette addition doit être faite seulement au moment de l'emploi, car le bain une fois ajouté, l'acétate ne se conserve pas au-delà de deux heures; le mélange bichromate manganèse se conserve au contraire assez bien et on peut en préparer à l'avance la quantité nécessaire pour une journée de travail. Comme on a dit, on peut sécher les pièces sur les tambours, il suffit d'éviter avec soin les plis; une fois séchées, les pièces peuvent attendre n'importe combien de temps l'impression.

IV. — RONGEANT SUR COULEURS SUBSTANTIVES ET NOIR ANILINE.

Un autre procédé auquel le rongeant au sulfocyanure d'étain vient en aide, en le rendant très pratique, est celui imaginé par M. Pluzanski et recommandé par la maison Cassella, dans une de ses circulaires. Voilà en quoi il consiste : Sur le tissu préalablement teint en couleurs directes, diamine, benzo, etc., on imprime un dessin quelconque, en général un ramage, avec le blanc indiqué par M. Pluzanski, puis on surimprime un dessin en une, deux, trois couleurs, en soubassement, dont les couleurs sont du noir aniline vapeur additionné des différentes matières colorantes basiques, telles que bleu méthylène, thioflavine, rhodamine, etc. Là où le noir ainsi coloré tombe sur le blanc précédemment imprimé, le noir ne se développe pas et le blanc lui-même reste coloré par la matière colorante basique, qui vient de se fixer sur l'oxyde d'étain; là où il tombe sur le tissu non imprimé, le noir se développe comme d'ordinaire; on réalise ainsi de très jolis effets de blanc et noir parsemé de jaune, vert, bleu, rose, etc., sur le fond en couleur. Voici la recette du blanc, indiquée par M. Pluzanski.

Blanc PL.

1 180 gr. épaississant adraganthe 65/1.
1 000 — acide tartrique.
1 lit. eau.
460 gr. potasse.
660 — soude caustique 45° B.

Bien mélanger, puis ajouter :

1 700 — adraganthe mélangée avec
1 200 — sel d'étain; ensuite
600 — soude Solvay, puis
1 000 — acétate de soude.
100 — oléine.
100 — térébenthine.

La recette est, on le voit bien, très compliquée, et, ayant voulu la suivre exactement, j'ai eu beaucoup de peine à préparer la couleur, et surtout à la tamiser; quant à l'impression, je dois avouer qu'elle fut très difficile, à cause de la tendance énorme que ce blanc présente à se fixer dans la gravure; en outre, le pouvoir réducteur en est très limité, de manière qu'il ne permet de ronger que des nuances très claires; en effet tous les échantillons publiées par MM. Cassella, ne sont qu'en fonds très clairs. On n'a qu'à substituer au blanc PL, le blanc au sulfocyanure pour voir disparaître toutes les difficultés; ce dernier réserve en effet très bien le noir d'aniline, et ronge en même temps parfaitement les fonds même foncés, tels que rouge, grenat, etc. On comprend facilement tout le parti qu'on peut tirer d'un procédé si ingénieux, une fois que son exécution se trouve être ainsi facilitée.

Le noir à imprimer est du noir d'aniline-vapeur au prussiate, auquel on ajoute des colorants basiques dans les proportions suivantes, qui peuvent servir comme type :

Noir aniline vert.

10 lit. noir aniline vapeur.
180 gr. thioflavine T.
60-70 — vert malachite dissous dans
1/2 lit. acide acétique.
250 c. c. eau.
250 — glycérine.

Pour exécuter le genre, on imprime le blanc au sulfocyanure, puis, sans vaporiser, on surimprime les noirs, on vaporise au Mather-Platt, on passe en bichromate, on lave et on sèche. Si on imprime du noir additionné de rhodamine 6G pour avoir du rose, on trouve de l'avantage à passer les pièces vaporisées dans la caisse à ammoniaque.

Digitized by Google

V. — Rongeant sur couleur d'alizarine

Un article qui a beaucoup plu aux acheteurs et qui tient encore aujourd'hui une place honorable dans l'impression du coton, en raison surtout de la solidité dont il jouit, c'est le genre réserve-rongeant sous couleurs d'alizarine. On l'exécute d'ordinaire en plaquant le tissu dans un bain composé du colorant d'alizarine délayé dans de l'eau, de l'acide acétique et de la quantité nécessaire de mordant (acétate de chrome, d'alumine, de nickel, etc.); on sèche le mieux à la hot-flue et on imprime une réserve à base de substances oxydantes.

Les premières tentatives dans cette voie furent exécutées par H. Schmid qui imprimait un blanc composé de chlorate de potasse et de soude, prussiate rouge et carbonate de magnésie en pâte. Maintenant on imprime assez souvent des mélanges de bromates avec du prussiate rouge; mais ces couleurs coûtent fort cher et se conservent très mal; on en est, en conséquence, revenu aux couleurs à base de chlorate et prussiate, dont on connaît une foule de recettes, et qui, employées dans les conditions voulues, donnent de très bons résultats. Voici une recette dont M. Caberti s'est servi longtemps, et qui se conserve très bien pendant quinze à vingt jours:

1) 7200 c.c. sol. de gomme sénégal 1/1.
1880 gr. chlorate de soude.

Dissoudre en chauffant :

2) 2250 c.c. citrate de soude 30° B.
550 gr. prussiate rouge.

Dissoudre en chauffant; mélanger à froid 1) a 2) et puis mélanger avec

3500 gr. kaolin Ia.

Passer au moulin.

Ce blanc imprime très bien et réserve non seulement le fond, mais aussi les couleurs de soubassement, composées des mêmes constituants que celui du fond, que, d'ordinaire, on surimprime sur le blanc. On vaporise une heure à 1/2 atmosphère; on lave, on savonne à 60°. Si, à coté du blanc et du noir (ordinairement on imprime du noir réduit), on peut additionner le blanc avec des couleurs plastiques à l'albumine ou bien se servir des couleurs directes qui résistent aux oxydants, comme le congo-orange, la chrysophénine, la géranine, etc. Les colorants d'alizarine le plus fréquemment employés dans cet article, sont le rouge d'alizarine, le bleu, le brun d'anthracène, la gallocyanine, l'alizarine Bordeaux, etc. auxquels sont venus s'ajouter les colorants mentionnés dans la revue que nous avons passée dans les pages précédentes, comme l'alizarine héliotrope, le bleu brillant d'alizarine le bleu AZ. les phénocyanines, le jaune calicot, etc.

Une application assez intéressante et tout à fait nouvelle dans ce genre a été imaginée par M. Brandt, le chimiste bien connu des fabriques d'impression de Cosmanos. Elle concerne un des derniers colorants d'alizarine, le jaune d'alizarine FS de Durand et Huguenin; ce jaune, obtenu par copulation de la fuchsine diazotée avec l'acide salicylique, teint sur mordant de chrome, donne sur coton de jolies nuances jaune-laiton, qui possèdent la qualité commune aux bleus diazine naphtindol-indoïne, de se laisser ronger en rouge par le sel d'étain qui le réduit en le scindant en fuchsine et en acide aminosalicylique incolore. En partant de ce principe, M. Brandt a réussi à réaliser de très jolis effets de couleur conversion sur coton. Ainsi par exemple, si on imprime sur un tissu teint avec le jaune d'alizarine FS une réserve à 100 gr. de sel d'étain par lit. on obtient avec un passage au Mather-Platt le dessin en rouge ou puce sur fond jaune : encore, comme le mélange oxydant chlorate-prussiate est absolument sans action sur ce jaune, si on teint par exemple le tissu avec un mélange de jaune FS, et de bleu célestine de Bayer, lequel est très facilement détruit par l'oxydation, on obtient des nuances vert foncé; or, si sur ce tissu on imprime le mélange chlorate prussiate, on obtient des dessins jaunes sur fond vert; si, avec le rongeant oxydant on imprime en deux couleurs un rongeant au sel d'étain, on obtiendra des dessins jaunes à côté des dessins bleu violet, résultant de la fusion du bleu de célestine, avec la fuchsine. On comprend facilement qu'on peut multiplier aisément ces combinaisons en donnant naissance à d'autres articles très intéressants et très difficiles à obtenir d'une autre manière.

VI. — Réserves et rongeants sur couleurs naphtolazoïques.

De grands progrès ont aussi été réalisés dans l'article couleurs naphtol-azoïques rongées. On sait que l'obtention des réserves blanches ou colorées sous les couleurs naphtol-azoïques, telles que rouge para, grenat d'α-naphtylamine, etc, présentait de notables difficultés d'exécution et qu'il était très difficile d'obtenir en travail courant de bons résultats régulièrement. La méthode la plus suivie était celle conseillée par M. Gallois c'est-à-dire l'impression des réserves composées de sel d'étain et acide tartrique, seuls ou additionnés de colorants basiques; on imprimait ces réserves sur le tissu mordancé en β-naphtol, on séchait, et on passait dans le bain de diazo, où la couleur du fond se développait, sauf dans les endroits couverts par les réserves. Les difficultés dans ce genre étaient de deux ordres: avant tout, les couleurs étant très chargées de sel d'étain, il fallait veiller soigneusement que le séchage après l'impression se fît très régulièrement et à une température relativement très basse, sous peine de voir le blanc jaunir, les couleurs basiques se ternir, sinon le tissu être brûlé; pendant le passage dans le bain de diazo, les difficultés étaient peut-être encore plus

Digitized by Google

grandes : il fallait veiller aux rapplicages qui se produisaient très facilement pendant cette opération ; le bain de diazo se gâtait très rapidement par suite des réserves qui s'y déchargeaient en se détachant du tissu ; il fallait veiller à ce que les pièces, une fois développées, ne restassent sans être lavées qu'un certain temps, ni plus ni moins, sous peine de voir le blanc irrémédiablement compromis ; si on ajoute à tout cela que les réserves colorées jouissaient d'une solidité très mince au lavage, on voit que la peine qu'il fallait se donner n'était pas proportionnée au résultat.

On s'explique facilement le succès qu'eurent, dès leur apparition les rongeants PN, lancés par les Farbwerke et destinés au rongeage des couleurs naphtol-azoïques toutes développées, ce qu'on avait cherché en vain auparavant. Ces rongeants, dus uniquement aux recherches de M. H. Schmid, sont constitués par un mélange de sel d'étain avec des acides organiques et de subtances du genre de l'acétine, qui outre qu'ils réduisent complètement les composés naphtol-azoïques, en rendent facilement solubles les produits de décomposition, de manière qu'au lavage il est très facile d'obtenir un bon blanc, ainsi que des bonnes réserves colorées. La méthode d'emploi de ces rongeants est des plus faciles : on mélange les pâtes telles qu'elles viennent de l'usine, avec de l'épaississant en proportions différentes, selon la nature du dessin, la gravure, etc., on imprime, on passe une ou deux fois au Mather-Platt, puis on lave et savonne ; si on a du blanc seulement on donne un passage en bicromate, additionné d'acide chlorhydrique à chaud, ce qui a été reconnu le meilleur moyen pour restituer au rouge para sa première vivacité, légèrement compromise par le vaporisage.

A côté du rongeant PN des Farbwerke, plusieurs coloristes ont étudié d'autres solutions de ce problème assez important, du rongeage des couleurs naphtol-azoïques déjà formées sur le tissu, et parmi elles, nous croyons digne de mentionner la méthode étudiée et pratiquée par MM. Züblin et Zingg, chimistes de la maison Sclæpfer et Wenner de Salerno, pour l'impression multicolore en rongeant sur le rouge de paranitraniline, qui est et restera probablement pour longtemps la plus importante des couleurs naphtolazoïques. La méthode brevetée est basée sur la réduction de ce rouge au moyen de glucose alcalin en présence de substances solubilisantes, telles que naphtols, phénols, glycérine, etc.

On commence par préparer le tissu teint en rouge para, avec une solution de glucose marquant 16° B. en séchant sur les tambours ; on imprime ensuite les couleurs rongeantes suivantes, on sèche, vaporise 1 minute sans pression ; on passe au large dans l'acide sulfurique de 6° B, on lave, chlore, et si on a du jaune et vert, on chrome pour les développer.

Blanc rongeant.

800-1000 gr. amidon grillé.
2000 c.c. glycérine.
1200 — gomme arabique 1/1.
5300 — soude caustique 50° B.
1500 — glucose 30° B.

Jaune rongeant.

4500 gr. pâte de plomb sont mélangé avec
4000 — blanc rongeant.

Pâte de plomb.

2000 gr.
1000 c.c. glycérine.
2000 c.c. soude caustique 48° B.

Vert rongeant.

7000 gr. jaune rongeant pour vert.
1000 — bleu rongeant.

Jaune rongeant pour vert.

4500 gr. pâte de plomb.
4000 — pâte pour bleu rongeant.

Pâte pour bleu rongeant.

400 gr. amidon grillé.
1000 c.c. glycérine.
1000 — eau.
5000 — eau de gomme 1/1.
2500 — soude caustique 50° B.

Bleu rongeant.

8000 gr. pâte pour bleu rongeant.
3000 — pâte d'indigo.

Pâte d'indigo.

2500 gr. indigo raffiné ou indigo pur (B. A. S. F.).
3500 — soude caustique 36° B.

Les couleurs sont, il est vrai, longues et assez difficiles à préparer, surtout à cause des grandes quantités de soude caustique qu'elles contiennent, mais les résultats en sont vraiment bons et, selon nous, supérieurs à ceux qu'on peut obtenir avec les rongeants PN.

La maison Cassella aussi a voulu donner la recette pour un rongeant sur rouge para, dont nous donnons les proportions, mais les essais exécutés par nous ont été loin de donner des résultats satisfaisants. Voici la recette en question :

Rongeant P. C. D.

125 gr. sel d'étain.
150 — rongeant D.

Rongeant D.

56 gr. amidon.
225 — acétate ammoniaque 11° B.

Cuire ; après refroidissement ajouter :

160 — sel d'étain.
20 — acide citrique.

Après l'impression, vaporiser au Mather-Platt, laver, aviver à l'acide chlorhydrique 1° B., laver, savonner et chlorer, s'il y a lieu. Outre qu'un affaiblissement du tissu est très facile à se produire avec ce rongeant, le blanc qu'on obtient est pauvre et jaunâtre, et un seul passage au Mather-Platt, ne suffit pas.

Digitized by Google

Deux procédés qui sont plus ou moins directement connexes avec le rongeage des couleurs naphtolazoïques, sont les procédés imaginés respectivement par M. Dosne et par M. H. Schmid, pour obtenir un puce enluminé. On sait que, soit le puce de benzidine, soit le puce de toluidine, sont très difficilement réservables par les moyens mentionnés (sel d'étain et acides organiques); on ne réussit à avoir, dans ce cas, que de nuances brun clair plus ou moins rougeâtres, bien loin d'un blanc passable; la même difficulté se rencontre si on veut ronger les deux puces préformés sur le tissu. Comme l'article fond puce enluminé, en couleurs solides, serait très intéressant, on fit plusieurs tentatives pour tourner la difficulté. Voici le procédé imaginé par M. Dosne. Dans la revue des colorants, nous avons mentionné l'aminonaphtol BD de la maison Cassella, qui, imprimé sur fond de β-naphtol, donne un noir brunâtre; si on imprime des quantités moindres de ce produit, on obtient des brun-noir foncés qui se laissent suffisamment ronger par les rongeants PN. L'idée de M. Dosne fut d'associer le rouge de paranitraniline avec l'aminonaphtol pour avoir un puce plus ou moins rougeâtre, sur lequel on imprime les rongeants PN; le succès lui prouva la justesse de son idée, et par sa méthode, on peut aujourd'hui préparer assez facilement un puce solide, très vivement enluminé par le moyen indiqué. La méthode de M.-H. Schmid, quoique, elle aussi, basée sur l'emploi de ces rongeants PN, a recours au noir d'aniline en mélange avec le rouge para; voici comment on procède: le tissu teint en rouge para et séché, est préparé avec du noir d'aniline vapeur comme dans la méthode Prud'homme, seulement on le coupe dans la proportion de 1/2 ou de 1/3, on sèche en hot-flue, on imprime les rongeants PN (qui réservent aussi le noir), et si l'on veut aussi une réserve à base d'acétate de soude simplement, on vaporise une ou deux fois au Mather-Platt, et on finit de la manière habituelle; les rongeants PN rongent le noir et le rouge en donnant du blanc, du jaune, du vert, etc., et la réserve à l'acétate de soude, par le fait qu'elle empêche simplement le noir de se développer, sans toucher le rouge, donne naissance à des dessins rouges sur fond puce. La méthode est très ingénieuse en vérité, mais outre qu'elle est passablement plus compliquée que celle de M. Dosne, elle lui est inférieure au point de vue des résultats, au moins à en juger par les échantillons que nous avons vus.

VII. — Rongeant sur indigo.

Pour finir cette rapide revue concernant l'impression des genres réserves ou rongeants, nous allons dire quelque mots sur les rongeants sur indigo.

La méthode classique et plus généralement appliquée est toujours celle de Koechlin, consistant dans l'impression d'une couleur au chromate, suivie d'un passage en bain acide chaud. Toutefois les désavantages inhérents à la méthode, c'est-à-dire l'affaiblissement de la fibre, la nécessité du passage dans le bain acide, ont fait que de plusieurs côtés et depuis longtemps on a essayé de trouver la manière de ronger l'indigo par le moyen de la vapeur; les solutions proposées sont nombreuses et toutes basées sur l'emploi de mélanges oxydants, destinés, au vaporisage, à détruire l'indigotine. Un des rongeants-vapeurs assez souvent employés, c'est le mélange chlorate de soude-prussiate rouge, dont l'action est assez rapide pour permettre de ronger avec un ou deux passages les nuances claires et moyennes d'indigo; pour les nuances foncées, la réussite n'en est pas si aisée; on se sert, dans ce cas, du mélange déjà mentionné de bromates et prussiate rouge; tout dernièrement, les Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse, grâce aux essais de M. Schmid, ont lancé un nouveau rongeant vapeur pour indigo, dont les résultats sont vraiment exellents, soit sur les nuances claires, soit sur les plus foncées; le blanc qu'on obtient est irréprochable, le tissu n'est point attaqué, et si on veut, à côté du blanc, avoir des enluminures colorées, on n'a qu'à se servir des laques V, lancées par la même maison, pour obtenir les résultats désirés. La manière de se servir de ce rongeant est des plus simples : il suffit de mélanger la pâte du commerce avec l'épaississant additionné d'acide tartrique et imprimer; après l'impression, on vaporise une ou deux fois au maximum au Mather-Platt, puis on lave et, si c'est nécessaire, on savonne. Tout récemment aussi M. Caberti a reconnu que le mélange chlorate-prussiate pouvait être rendu beaucoup plus actif si on l'additionne de petites quantités de persulfate d'ammoniaque ou de potasse. (Voy. *Revue générale des matières colorantes*, août 1900).

Après avoir parlé des couleurs naphtol-azoïques nous dirons quelques mots de quelques méthodes spéciales pour obtenir l'article rouge et bleu solide sur indigo, imitation de l'article Schliepper et Baum.

GENRES D'IMPRESSION DIRECTE, COULEURS FORMÉES SUR FIBRE

Dans l'impression directe, c'est-à-dire dans les genres obtenus par impression directe de couleurs-vapeurs, bien peu de progrès ont été réalisés; on pourrait dire même que tout progrès a manqué; tout ce qui a été fait, soit dans les modes de fixage, soit dans l'emploi de nouveaux épaississants, a été décrit, il est inutile d'y insister.

Dans le champ des couleurs directement pro-

Digitized by Google

duites sur fibre au contraire, les progrès ont été considérables, soit dans la pratique des applications, soit dans la production de nouvelles nuances; nous avons rapidement parlé des premiers dans le chapitre précédent; nous nous bornerons en conséquence à donner ici des renseignements de détail.

Comme nous l'avons dit précédemment, la simplification de l'opération du diazotage des amines employées dans la pratique de l'impression et surtout de la paranitraniline, qui est de toutes la plus fréquemment appliquée, est un des points ou des caractères saillants de ces progrès. Une méthode contrôlée par nous dans maintes occasions, s'est montrée rigoureusement exacte, c'est la suivante. Dans une chaudière émaillée ou un baquet en bois, on remue soigneusement jusqu'à mélange homogène, sans grumeaux :

10 k. paranitraniline et
20 lit. eau chaude.

A cette pâte on ajoute, toujours en remuant bien :

20 lit. acide muriaque à 20°,5 B,

et on continue à agiter pendant un quart d'heure, après quoi on ajoute encore :

60 lit. eau froide.

A la solution ainsi obtenue, on ajoute *d'un coup* une solution de :

5 k. 5 nitrite de soude dans
15 lit. eau froide.

L'addition du nitrite de soude doit être faite en remuant continuellement la solution de paranitraniline ; on continue à remuer le mélange pendant quinze ou vingt minutes, après quoi on essaye au papier à l'iodure amidonné, si la coloration bleu de l'iode n'apparaît pas, on ajoute encore un peu de nitrite; on laisse reposer ou bien on filtre et on porte à 300 lit. avec de l'eau froide; la solution ainsi obtenue constitue la *solution diazoïque normale*. Cette solution normale, conservée dans un endroit frais et séparé, peut se maintenir pendant plusieurs jours sans se décomposer.

Pour teindre des pièces à l'aide de ce bain, on prend :

50 lit. solution diazoïque normale et
160 — eau froide; au mélange on ajoute
10 litres d'une solution A.

La solution A est préparée en dissolvant :

18 k. acétate de soude et
3 — carbonate de soude anhydre dans
60 lit. eau.

Naturellement, on ne doit préparer que les quantités strictement nécessaires du bain, parce que après l'addition de l'acétate de soude, il se décompose très rapidement.

Pour l'impression, l'épaississant le plus approprié est la gomme adragante; on prend dans ce cas :

50 lit. solution diazoïque normale, et
40 — eau de gomme adraganthe de la concentration voulue auxquels on a mélangé
10 k. acétate de soude.

Comme nous avons remarqué, le rouge de paranitraniline peut être très facilement converti dans un brun ou cachou d'une remarquable solidité au savon et à la lumière; il suffit de le traiter avec des sels de cuivre, soit directement dans la couleur d'impression, soit après impression, soit encore, selon les indications des Farbwerke, en ajoutant de la solution alcaline de cuivre au bain de naphtol. La méthode qui selon nous donne les meilleurs résultats est celle indiquée pour la première fois par MM. Caberti et Peco, c'est-à-dire d'ajouter à la couleur d'impression la quantité nécessaire d'un sel de cuivre : cette méthode qui permet d'obtenir des blancs parfaits, ce qui est presque impossible avec la méthode de Hoechst, et tout autre nuance à côté du brun, ce qui est impossible avec le traitement après impression. Voici la recette;

3-3 l. 1/2 rouge para-nitraniline prêt pour l'impression et préparé selon l'une ou l'autre des différentes recettes sont mélangés avec
185-200 c.c. solution de nitrate de cuivre 17° B.

Après impression on lave et savonne comme d'ordinaire. Il est à remarquer que si la solidité au savon et à la lumière du cachou ou brun para au cuivre est très bonne, celle aux acides ne l'est point et même la sueur agit assez fortement sur la couleur en faisant virer la nuance eu rouge brique.

Relativement au grenat d'α-naphtylamine, le plus couramment employé, la substitution du sel sec à la pâte anciennement en usage, a été accueillie avec à la plus grande faveur par les imprimeurs, à cause des avantages que nous avons énumérés; voici la recette relative à son application :

Grenat d'alphanaphtylamine.

770 gr. sel d'alphanaphtylamine en poudre (Hœchst) sont mélangés avec
3 lit. eau froide et
900 c.c. acide chlorhydrique 20° B.
3 k. glace, et puis
1 050 c.c. solution nitrite de soude à 290 g. p. l.

On remue pendant un quart d'heure et puis on mélange avec

18 lit. gomme adraganthe 65 g. p. l.
2 k. glace et
1 200 gr. acétate de soude.

Après l'impression on lave et savonne comme à l'ordinaire.

Relativement aux puces de benzidine et tolidine en soi, il n'y a rien de nouveau à mentionner; quant au mordant de naphtol y relatif, il faut

Digitized by Google

signaler la nouvelle préparation tout récemment lancée par les fabriques de Thann et Mulhouse, sous le nom de *mordant pour puces azoïques*. Ce nouveau mordant présente sur le mordant ordinaire de β-naphtol, les avantages suivants : les pièces mordancées peuvent-être conservées longtemps, sans en souffrir ni dans le blanc, ni dans la vivacité des couleurs ; on peut vaporiser ces pièces sans qu'elles en souffrent d'aucune manière ; le mordant contient un principe fixateur pour les colorants basiques, de manière que les enluminures sont directement fixées sans besoin d'employer du tannin ; en outre, les nuances puces réalisés sur ce mordant offrent plus de solidité à la lumière que les correspondantes sur mordant ordinaire.

Sur ce mordant on peut imprimer également bien le puce de tolidine et celui de benzidine. Voici les recettes relatives :

Puce de tolidine.

210 gr. tolidine base sont dissous dans
210 c.c. acide chlorhydrique 19° B., et
1 lit. eau bouillante ; on laisse refroidir et puis on ajoute :
2000 gr. glace.
350 c.c. acide chlorhydrique 19° B., puis quand le tout est bien froid on ajoute peu à peu
520 c.c. solution de nitrite de soude à 290 gr. p. l.; on laisse un quart d'heure et puis on porte à 5 lit. Pour l'impression, on prend
4 lit. solution diazo ci-dessus.
5 — épaississant amidon.
400 gr. acétate de soude et on porte le tout à 10 lit.

Puce de benzidine.

310 gr. benzidine base sont dissous dans
266 c.c. acide chlorhydrique 19° B. et
1750 — eau.

On refroidit et puis on ajoute :

1625 gr. glace et
600 c.c. acide chlorhydrique 19° B. ; quand le tout est bien froid on ajoute lentement
245 gr. nitrite de soude dissous dans
375 c.c. eau ; on laisse reposer un quart d'heure et puis on mélange avec
6 lit. épaississant et
400 gr. acétate de soude.

Pour plus de détails sur l'emploi de ce mordant assez intéressant, quoiqu'il ne permette d'autres impressions que les puces en question, voir *Revue générale des matières colorantes*, mai 1899, page 172.

Un des colorants nouveaux dernièrement introduits dans l'impression des couleurs naphtol-azoïques, est, nous l'avons dit, le rose de para-nitro-ortho-anisidine lancé par les fabriques de Thann et Mulhouse. Cette base diazotée et copulée avec le β-naphtol donne un très joli rose dont la résistance au savon est très bonne, ainsi que celle au chlore, tandis que sa solidité à la lumière n'est pas extraordinaire ; toutefois, nous croyons que ce colorant aura un bel avenir, car il remplit vraiment une lacune dans la série des colorants naphtolazoïques. Le diazotage en est très facile et la couleur d'impression se conserve très bien ; voici les indications relatives à sa préparation ;

Rose de p.-*nitro*-o.-*anisidine.*

135 gr. *p.*-nitro-*o.*-anisidine sont mélangés avec
250 c.c. eau chaude, de manière à défaire les grumeaux ; puis avec
250 c.c. eau froide et
135 gr. acide sulfurique 60° B. dilués avec
500 c.c. eau ; après solution on ajoute
500 gr. glace et puis, peu à peu,
48 gr. nitrite de soude dissous dans
250 c.c. eau froide ; on laisse au moins vingt minutes et puis on mélange avec
32 lit. épaississant amidon et adraganthe, auxquels on avait ajouté
210 gr. acétate de soude.

Après impression on lave et savonne comme d'ordinaire. La *p.*-nitro-*o.*-anisidine se prête très bien, unie au rouge para, pour les articles rouge et rose, rouge et double rose, dans le genre des articles teints sur mordants imprimés. Pour plus de détails sur cette fabrication assez intéressante, voir *Färber-Zeitung*, 1900, page 253, article de M. Caberti.

Comme nous avons dit précédemment, on a beaucoup travaillé dans les dernières années pour trouver un bon noir sur mordant de β-naphtol, mais les résultats ont été relativement mesquins. MM. Cassella et Cie, avec leur aminonaphtol et l'azotol ; les Farbwerke avec le noir azophor et la base d'azonoir O ; MM Kinzlberger, de Prag avec leurs noirs à la glace, se sont plus ou moins approchés de la solution de l'important problème, mais sans toutefois atteindre parfaitement le but proposé. Cependant comme nous croyons la question très intéressante, nous allons la développer un peu plus amplement.

L'aminonaphtol BD de Cassella ne constitue pas, à vrai dire une véritable matière colorante noire sur fond de β-naphtol, car, pour se développer, la couleur demande la présence du diazodérivé de la paranitraniline, c'est-à-dire on imprime la couleur composée d'aminonaphtol sur le tissu mordancé en β-naphtol, et on développe le noir en foulardant le tissu dans le bain de paranitraniline diazotée ; c'est là le point faible du procédé, car en l'appliquant, on est réduit à l'article noir sur fond rouge uni simplement, car si on veut avoir, par exemple, du noir et du rouge sur fond blanc, on doit imprimer à côté de l'aminonaphtol, du β-naphtol épaissi et développer dans le bain de diazoparanitraniline, ce qui n'est ni commode ni pratique, étant donnée la difficulté extrême qu'on a dans ce cas d'avoir un bon blanc ; l'application de ce produit est en conséquence limitée à la production de l'article rouge et noir, ce qui est dommage, car le noir ainsi obtenu est bon ; du reste, pour la production de ce genre même, il faut observer certaines précautions, pour éviter que l'aminonaphtol occasionne des rapplicages sur le fond rouge. L'autre colorant de la maison Cassella, l'azotol C, est au contraire un vrai colorant noir,

Digitized by Google

car, employé exactement comme les amines telles que la *p.*-nitraniline, la naphtylamine, etc., c'est-à-dire diazoté et imprimé sur β-naphtol, il donne un noir dont la nuance laisse assez à désirer, étant plutôt un brun noir qu'un noir, de manière que pour dessins tant soit peu étendus en surface, son application n'est pas à conseiller, et on doit se borner à s'en servir pour les petits objets, pois, lignes, etc. Voici les recettes relatives à l'application de ces deux produits.

Noir d'aminonaphtol BD. sur fond rouge.

600 gr. aminonaphtol BD sont dissous dans
2400 c.c. eau et
150 — acide chlorhydrique 22° B.; à cette solution on ajoute

600 gr. acide tartrique dissous dans
1550 c.c. eau; on fait bouillir avec
3750 gr. british gum et
1000 — solution de gomme sénégal 1/1.

On imprime cette couleur sur fond de β-naphtol, on sèche et on passe dans la solution de paranitraniline diazotée, on laisse reposer quelques minutes, puis on lave et savonne comme d'ordinaire.

Noir sur fond blanc à côté du rouge.

600 gr. aminonaphtol BD sont dissous dans
1600 c.c. soude caustique 40° B.
4000 — eau chaude, et on fait bouillir avec
3000 gr. british gum et
1400 — gomme sénégal 1/1.

On imprime sur tissu blanchi à côté du rouge suivant :

250 gr. β-naphtol sont mélangés avec
258 c.c. soude caustique 40° B.
375 — eau bouillante, et ensuite avec
325 — eau froide; après dissolution on mélange avec
6800 — épaississant amidon et adraganthe.
2000 gr. huile pour rouge 50 %.

On imprime le noir en rapport avec le rouge, ou sèche, passe dans le bain de diazoparanitraniline, lave et savonne. Le procédé, théoriquement, est bon, mais en pratique il ne donne pas de bons résultats, car il est presque impossible d'avoir un blanc discret.

Le noir azophor de Hoechst, est, comme nous avons dit, un diazodérivé stable, mis dans le commerce sous la forme d'une poudre gris brun foncé facilement soluble dans l'eau; la couleur d'impression préparée selon les indications ci-dessous le conserve assez bien et donne un noir brunâtre qui pourra, lui aussi, trouver un emploi dans le cas ou il s'agit de petits dessins :

Noir azophor S.

1000 gr. noir azophor S sont dissous dans
4 lit. eau et épaissis avec
5 lit. épaississant de farine mélangés avec
400 gr. acétate de soude cristallisé.

On peut obtenir un noir meilleur, avec la base d'azonoir O, mais l'emploi de cette dernière est beaucoup plus difficile et sujet à précautions bien plus grandes que toutes les autres couleurs à la glace; nous en donnons toutefois la description, en nous servant d'un article de M. Boguslawski, récemment paru dans la *F.-Z.* 1900, page 73, *R. G. M. C.* 1900, p. 232. :

Noir avec base d'azonoir O.

1750 gr. farine de froment
1050 c.c. eau.
600 — acide acétique 7° B. sont cuits ensemble; refroidir et ajouter
265 gr. base azonoir O empâtés avec
290 c.c. eau glacée.
1050 gr. épaississant adraganthe, 120 gr. p. l.
810 c.c. acide chlorhydrique 19° B. Après avoir bien mélangé le tout on ajoute
300 c.c. essence de pétrole et, peu à peu,
550 — solution nitrite de soude 290/1000; on laisse pendant une demi-heure et, au moment d'imprimer, on ajoute
420 gr. acétate de soude,
500 — glace et
500 c.c. adraganthe 120/1000.

La couleur d'impression se décompose très facilement, et, pour empêcher autant que possible la chose, il est indispensable d'employer un châssis à double fond rempli de glace; le noir qu'on obtient est toutefois assez bon et résistant.

Le noir à la glace de la maison Kinzlberger, se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre brune, très soluble avec une coloration brun jaunâtre; ce produit se laisse facilement diazoter, mais la couleur d'impression se conserve très peu et le noir qu'on obtient, même si on emploie des dessins à gravure très forte, laisse à désirer sous le rapport de la nuance, qui est très violacée. Voici la recette :

Noir avec noir à la glace BO.

106 gr. noir à la glace BO sont dissous dans
600 c.c. eau chaude, et
59 c.c. acide chlorhydrique 22° B.; on laisse refroidir et on ajoute
600 gr. glace; puis, peu à peu,
16 gr. 6 nitrite de soude dissous dans
60 c.c. eau glacée; on laisse pendant un quart d'heure et puis on mélange à
1200 gr. épaississant amidon et adraganthe acide et au moment d'imprimer on ajoute
25 gr. acétate de soude.

Comme on voit, la question d'un bon noir sur fond de β-naphtol est encore loin d'être résolue; il faut espérer que les efforts continus de tant de chimistes qui y travaillent, réussiront à nous la donner, la chose étant assez importante.

Des procédés qui se rattachent à la fois aux rongeants et aux couleurs directement produites sur la fibre, sont les différentes méthodes qu'on a successivement proposées pour la production de l'article rouge sur gros bleu d'indigo. Comme tous plus ou moins sont intéressants, car ils démontrent tout le parti qu'on peut tirer des modernes applications dans l'impression, nous allons les décrire rapidement.

Digitized by Google

Le premier par ordre de temps est, sauf erreur, le procédé d'Elbers, basé sur l'inaltérabilité du rouge obtenu par la copulation du diazodérivé de l'aminoazobenzène avec le β-naphtol, vis à vis du bain d'acide oxalique et sulfurique ordinairement employé pour ronger l'indigo ; le procédé était ainsi appliqué : on prépare la pièce teinte en indigo dans un bain de naphtol et huile pour rouge, comme d'ordinaire ; on sèche à la hot-flue et on imprime la couleur suivante :

Rouge rongeant.

200 gr. épaississant Gr.
200 c.c. solution d'aminoazobenzène diazoté.
10 gr. nitrite de soude.
10 c.c. acétate de chaux 11.
5 c.c. acétate alumine 11.
5 gr. sel d'étain.

Épaississant Gr.

1 600 gr. bichromate de potasse et
1 140 — carbonate de soude sont dissous dans
11 lit. 1/2 eau et épaissis avec
4 lit. 1/2 adraganthe 120/1 ; au mélange froid on ajoute
220 c.c. ammoniaque.

Solution diazotée.

220 gr. aminoazobenzène N (25 gr. aminoazobenzène base, 9-18 gr. nitrite de soude, ce qui reste : eau) sont mélangés avec
200 c.c. eau, et peu à peu avec
83 gr. acide chlorhydrique 20° B. dilués avec
200 c.c. eau; on laisse pendant une dizaine de minutes et puis on sature avec
40 gr. carbonate de chaux délayés dans
180 c.c. eau ; on filtre.

Après impression et séchage, on passe les pièces dans un bain composé de :

140 gr. acide sulfurique 66° B.
30 — acide oxalique et
1 lit. eau.

le bain doit être maintenu à la température de 45° C., après on lave et sèche.

Le procédé qui chronologiquement, suit celui du Dr Elbers, est celui de M. de Gallois, basé sur l'inaltérabilité du rouge para, vis-à-vis des alcalis et du prussiate rouge : on foularde les pièces teintes en indigo dans le mordant de naphtol et on imprime la couleur suivante :

110 gr. paranitraniline N (Hœchst) qui est un mélange de la base avec du nitrite de soude, sont mélangés avec
90 c.c. eau et
300 gr. épaississant; le tout est ensuite lentement mélangé avec la couleur suivante:
60 c.c. acide chlorhydrique 22° B.
240 — eau, et
200 gr. épaississant.

Le mélange des deux parties doit être effectué dans un baquet réfroidi ; après quelque minutes, on ajoute au tout :

350 gr. prussiate rouge de potasse finement pulvérisé, et
70 — acétate de soude.

Après impression et séchage, on passe les pièces dans un bain de soude caustique 10°B. à une température de 60° pendant dix à vingt secondes; sous l'action de la soude caustique, le prussiate rouge détruit l'indigotine, sans toucher au rouge qui vient apparaître en son lieu et place. Le procédé de M. Gallois présente le désavantage de ne pas permettre de ronger des nuances foncées d'indigo, car la solubilité relativement petite du prussiate rouge empêche d'atteindre la concentration nécessaire.

Après la publication de ces deux méthodes, la question parut abandonnée pour quelque temps ; ensuite on y est revenu, et maintenant on connaît encore les procédés Kurz et Kunert, Flintoff, Hœchst, Bloch et Zeidel.

Le premier de ces procédés, publié en 1897 dans le *Bulletin* de Rouen, est le suivant : on plaque les pièces teintes en indigo dans un bain composé de naphtol et d'une forte quantité d'un chromate soluble, potasse ou soude; on sèche modérément et on imprime une couleur composée de diazoparanitraniline épaissie et mélangée avec de l'acétate de plomb : là ou le rouge rongeant tombe sur le tissu, le chromate est insolubilisé par la formation du chromate de plomb ; on lave alors les pièces pour éliminer l'excédent du chromate soluble inutile, on centrifuge et on passe dans le bain d'acide oxalique et sulfurique chaud comme d'ordinaire; le chromate se décompose avec mise en liberté d'acide chromique, qui détruit l'indigotine, sans toucher au rouge para qui s'est formé. L'avantage que présente ce procédé sur le précédent est de pouvoir donner, à côté du rouge, un blanc pur, car avec le lavage des pièces précédant le passage en acide, une grande partie du naphtol vient aussi à être éliminé, permettant précisément d'obtenir un bon blanc, ce qui est très difficile dans les autres cas, vu que le naphtol existant sur le tissu et oxydé pendant la destruction de l'indigotine salit considérablement le blanc.

Les Farbwerke Hoechst pour éviter l'emploi de grandes quantités de chromates demandées par le procédé Kurz-Kunert, ont proposé d'employer directement un chromate insoluble, tel que le chromate de baryum, dans la couleur rongeante. Ce chromate fraîchement préparé se mélange parfaitement à la couleur sans créer des désagréments pendant l'impression ; la couleur est la suivante :

Blanc rongeant.

150 gr. épaississant adraganthe 60/1.
250 c.c. eau sont mélangés avec
600 gr. chromate de baryum en pâte 80 %.

Rouge rongeant.

200 gr. épaississant adraganthe 60/1.
100 c.c. eau.
300 gr. chromate de baryum pâte 80 %.
400 c.c. solution rouge azophor 56/250.

Digitized by Google

Solution rouge azophor.

56 gr. rouge azophor PN.
150 c.c. eau ; dissoudre, filtrer et ajouter doucement
25 — soude caustique 22° B.
75 — eau.
250 c.c.

Les pièces mordancées avec le naphtol, sont imprimées avec ces couleurs séchées puis, passées dans un bain composé de :

50 c. c. acide chlorhydrique 22 B. et
50 gr. acide oxalique par lit.

le bain doit être à 80°C. et les pièces doivent y séjourner vingt secondes. Le blanc qu'on obtient est assez bon ; le rouge est très satisfaisant.

La méthode de Flintoff est basée sur l'observation que le chromate de soude n'exerce que peu ou point d'action sur l'acétate du diazodérivé de la paranitraniline ; en conséquence, il propose d'ajouter, à la couleur d'impression préparée comme d'ordinaire, du bichromate de soude ; on imprime sur les pièces teintes en indigo et préparées avec le naphtol, la couleur ainsi préparée, et, après séchage, on passe dans le bain acide. La méthode est bonne, mais on ne peut pas dire que l'idée mère en soit nouvelle, car déjà, dès l'apparition du rouge de nitrosamine, J. Mullerus avait proposé la même chose, c'est-à-dire l'addition du chromate au rouge préparé avec ce produit ; son procédé est susceptible d'applications.

Le dernier de ces procédés qui soit à notre connaissance est celui de Bloch et Zeidel, dans lequel la destruction de l'indigotine est réalisée par l'action de la vapeur d'eau sur un mélange oxydant semblable en tout à celui employé dans les rongeages déjà mentionnés. Dans ce procédé le tissu teint en indigo est foulardé dans le bain suivant et séché à la hot-flue.

Bain de foulardage.

A 40° C. on dissout
1 700 gr. β-naphtol dans
1 700 — soude caustique 40° B.
40 lit. eau et
5 — huile pour rouge.

A 40° C. aussi on dissout
10 k. chlorate de soude dans
40 lit. eau ; on mélange les deux solutions et on ajoute
2 lit. ammoniaque et
2 k. acétate de soude.

Les couleurs rongeants sont préparées de la manière suivante :

Blanc rongeant.

640 gr. épaississant amidon et adraganthe.
150 — chlorate de soude.
80 — prussiate jaune de soude.
130 — acide tartrique.

Rouge rongeant.

4 lit. 1/3 solution diazoïque.
4 330 gr. épaississant amidon et adraganthe.
1 000 — chlorate de soude.
260 — prussiate rouge de potasse.
210 — acide tartrique.

Solution diazoïque.

1 320 gr. rouge azophor PN.
3 lit. 1/2 eau ; empâter ; laisser reposer quelques heures et puis ajouter
600 c.c. soude caustique 22° B.

Après l'impression on passe une ou deux fois au Mather-Platt puis on lave et savonne comme d'ordinaire. Pour plus de détail sur cette fabrication, voir *Revue générale des matières colorantes*, 1898, page 241.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Couleurs pyrogènes (*Soc. p. l'industrie chimique*).

(Éch. nos 65 à 89.)

Les colorants soufrés ont de plus en plus de vogue, malgré quelques difficultés d'applications, qui finiront bien par disparaître, la question étant très travaillée de tous les côtés.

La Société pour l'industrie chimique vient de lancer, il y a quelques mois, toute une série de colorants de ce genre, qui paraît avoir reçu un bon accueil de la part des teinturiers.

Ces colorants se dissolvent en présence de sulfure de sodium. Par exemple, pour teindre 100 k. de coton en noir, on mélange ensemble 15 k. noir pyrogène, 10 k. sulfure de sodium et 5 k. carbonate de soude, et on verse de l'eau chaude sur le tout, la dissolution est complète.

(Par exception, le *vert pyrogène* se dissout mieux sans sulfure de sodium.)

On verse alors le tout dans 2 000 litres d'eau et ajoute 40 à 50 k. sel marin (que l'on remplace, pour les nuances claires, par du sulfate de soude). Le coton est entré à 50° C. et on monte en trois quarts d'heure à 80-90° C. puis on rince aussitôt dans cinq ou six bains consécutifs jusqu'à ce que l'eau soit claire.

Il est à noter qu'il n'est pas utile de faire usage de bâtons courbés pour maintenir le coton sous l'eau du bain.

Par un traitement au savon, les nuances deviennent plus vives et le coton plus souple.

Un traitement d'une demi-heure, à 80-90° C. avec 5 % d'alun de fer ou de chrome, fournit des nuances plus nourries et plus solides.

Digitized by Google

Toutefois le noir BD donne directement un noir très solide.

Dans la pratique, on teint souvent sur vieux bains, c'est-à-dire qu'après le premier bain monté avec 10 à 15 % de colorant, on réduit les produits d'un tiers environ; ainsi, pour les noirs, il suffira d'ajouter 10 k. de noir, 4 k. sulfure et 3 k. soude en cristaux, et mettre dans le bain 10 à 15 k. de sel.

Le bleu R demande a être développé en eau de javel (hypochlorite de soude) et soude, pour donner un bleu vif très solide.

Pour cela, le coton, après la teinture, étant bien rincé et exprimé est entré dans un bain de 2 500 litres d'eau renfermant 70 à 90 litres d'eau de javel de soude caustique à 40° B., et 33 lit. lessive.

On lisse à froid un quart d'heure, et rince à l'eau tiède ou froide. Un savonnage avive encore la nuance.

On peut aussi développer le bleu R par une exposition de une à quatre heures, à l'air chaud et humide. Dans ce cas, il est avantageux d'ajouter au bain de teinture 1 % d'essence de térébenthine et de remplacer le carbonate de soude par une double ou triple quantité de lessive caustique.

Le bleu pyrogène R se laisse ronger en blanc par le chlorate et le prussiate.

Le bleu pyrogène direct a, sur le précédent, l'avantage d'être encore plus solide à la lessive.

Les couleurs pyrogènes, ont une grande affinité pour les couleurs basiques qu'elles fixent complètement.

On peut donc arriver a modifier facilement les tons des colorants pyrogènes, les nuances obtenus sont aussi solides qu'auparavant. On peut aussi teindre les colorants pyrogènes à froid; mais alors il faut augmenter d'un quart la quantité de colorant; les nuances obtenues sont plus ternes.

Les couleurs pyrogène sont solides à la lessive et à la lumière; le jaune et le vert sont inférieurs aux autres. La résistance aux acides et à la chaleur est bonne.

Noir d'alizarine WR extra (*Badische*).

Nouvelle marque de ce noir, qui aurait l'avantage sur la précédente de donner des teintes ne dégorgeant pas sur les blancs.

La nuance est aussi un peu plus bleue.

Ce bleu est recommandé en premier, pour la teinture de la laine peignée, comme résistant au potting.

Bleu d'alizarine SNGG extra (*Badische*).

Nouvelle marque; fournit des nuances plus vives que l'ancienne; mêmes emplois et mêmes procédés d'applications.

Benzo rouge solide L (*Bayer*).

La nuance de ce nouveau rouge direct est plus bleuâtre que celle de la *benzo-purpurine B*. Son procédé de teinture est le même; il est recommandé pour sa résistance à la lumière et au séjour prolongé en magasin. Sa solubilité est plutôt faible et s'oppose à son emploi dans la teinture en appareil.

En impression, il permet d'obtenir des nuances plus jaunâtres que celles de la géranine G et solides à la lumière; il convient aussi à la teinture sur fond d impression au noir d'aniline.

Benzo-Bruns RC et D3G extra (*Bayer*).

Colorants directs, égalisant bien, se laissant diazotés et copuler avec le développeur H en brun foncé plus solide au lavage. La marque RC donne un brun rougeâtre, la marque D3G un brun jaunâtre.

Sur coton, les nuances se rongent en crème par le sel d'étain, ou les agents oxydants et en blanc par la poudre de zinc.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 10 juillet 1901.*

En ouvrant la séance, le secrétaire fait part au comité de la mort de M. Alphonse Zurcher, le doyen des membres de la Société industrielle.

« C'est une physionomie alsacienne très fine et très cultivée qui vient de disparaître. Le 23 juin on célébrait sa 92e année, le soir même il s'endormait pour ne plus se réveiller. Ce vieillard remarquable avait assisté à la genèse de l'industrie alsacienne, dont il connaissait l'histoire dans tous ses détails. Sa mémoire ne lui faisait jamais défaut : il possédait encore dans sa tête, les procédés qu'il avait appliqués dans l'impression des tissus pendant la première moitié du siècle dernier, et son esprit curieux des choses nouvelles suivait avec intérêt les progrès scientifiques de l'époque présente.

« Né en 1809, il fit ses études à Paris, dès l'âge de 9 ans, puis il entra comme chimiste dans la maison J.-J. Zurcher et Cie, à Cernay, chez son père, auquel il succéda en 1830, avec son frère Charles, qui fut son associé. Depuis 1869 il s'était retiré au Lutzelhoff près de Cernay.

« Le comité s'associe au deuil de la famille de M. Alphonse Zurcher. »

La séance est ouverte à 6 heures. Présents : MM. Albert Scheurer, G. Forel, C. Favre, H. Grosheintz, R. Hæffely, E. Nœlting, E. Steiner, A Thierry-Mieg, C. Vaucher, E. Wild, F. Oswald; total : onze membres.

M. A. Murat, chimiste à Reims, assiste à la séance.

Lactate de chaux et d'antimoine. — M. Bagh demande à la Société industrielle s'il est exact que 100 k. de ce corps équivalent, comme emploi, à 100 k. d'émétique, bien que le premier ne contienne que 15 % d'oxyde d'antimoine quand l'émétique en renferme 43. — L'examen de cette question est confié à M. A. Frey.

Blanchiment du coton. — Enlèvement des taches de pétrole.

L'auteur du mémoire propose :

1° L'addition d'huile pour rouge dans la lessive de chaux introduite dans le clapot de chaux; lavage à l'eau chaude avant l'acidage.

2° Cette addition peut se faire dans la lessive de soude, dans le blanchiment à la chaux et sel de soude où à la lessive de soude caustique dans le blanchiment Mather et Platt.

Digitized by Google

Dans le premier cas, l'huile pour rouge est ajoutée avec la colophane à la lessive (même poids de ces deux ingrédients).

Dans le second, on ajoute 1 lit. 1/2 d'huile par mètre cube de soude caustique à 2° B.

3° Enfin, on peut foularder les pièces après flambage en huile pour rouge à 8 °/₀ et vaporiser mouillé 1 heure 1/2 à 1 atmosphère 1/2, laver à l'eau bouillante et donner le blanchiment habituel.

Ce mémoire est renvoyé à l'examen de M. Albert Scheurer.

Encre à marquer les tissus :

1° Devise : « Encre indélébile ».

Rapport de M. Jacquet.

Concours au prix n° 34 : « Encre indélébile pour tissus ».

L'encre portant la devise « Encre indélébile L. D. » a l'aspect d'une pâte bleu-foncé.

Un échantillon de tissu en coton a été marqué avec cette encre. Au bout de 24 heures d'exposition à l'air libre, l'empreinte n'étant pas sèche, il a été nécessaire de compléter le séchage à l'air chaud.

Un flambage à deux flammes n'a pas altéré la fibre.

La cuisson en chaux qui a suivi le flambage n'a que faiblement dégradé l'encre soumise à l'essai; par contre, la cuisson en soude a presque totalement fait disparaître l'empreinte.

Les conditions du prix 34 ne sont donc pas remplies.

2° Devise : « Arts chimiques ».

Rapport de M. Jacquet.

Concours au prix n° 34 : « Encre indélébile pour tissus ».

M. J. Chester, de Bradford, présente, pour concourir au prix n° 34, la formule d'une encre à marquer qui consiste en un noir d'aniline au chlorate de soude et sulfate de cuivre.

Deux échantillons écrus marqués avec cette encre ont été séchés, l'un à l'air chaud, l'autre sur tambour, avant flambage.

L'échantillon séché à l'air chaud est resté intact, tandis que l'autre a été sensiblement altéré.

Le marquage résiste bien à toutes les opérations du blanchiment.

La recette de M. Chester, quoique donnant une bonne encre à marquer, ne présente pas le caractère d'un procédé nouveau, vu que plusieurs encres à marquer à base de noir d'aniline sont déjà en usage.

Elle ne peut concourir au prix 34, qui exige que l'encre à marquer soit encore apparente après teinture en nuances foncées.

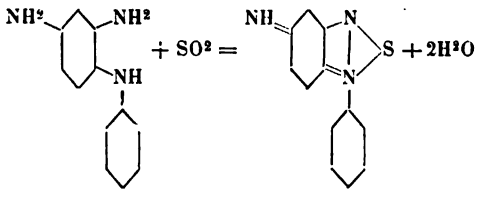
Le comité décide, en conséquence, le dépôt de ces deux demandes de prix aux archives.

Matières colorantes sulfurées de constitution simple. — Voici la traduction du pli cacheté de MM. Geigy.

Dans les *Berichte der Deut. Chem. Ges.*, **33**, p. 796, sont mentionnés des corps sulfurés qui, soumis à l'action d'agents réducteurs, abandonnent une partie de leur soufre constitutionnel sous forme d'hydrogène sulfuré et dont les analyses et propriétés de ces corps permettait de déduire la présence d'un groupement piazthiol (O. Hinsberg, *Ber.*, **22**, p. 2895) ou de produits intermédiaires ayant des groupes SH combinés à l'azote. Des indications plus précises sur ce sujet se trouvent consignées dans la demande de brevet non encore publiée G. 14106, du 2 janvier 1900 de la maison J.-R. Geigy.

Pour démontrer que les colorants noirs soufrés, dont le premier représentant est le noir Vidal, contiennent comme chromophore, un groupement piazthiol, nous avons fait quelques essais qui ont donné des résultats positifs. Si on chauffe par exemple, la diamino-diphénylamine obtenue par réduction de la dinitrodiphénylamine (dinitrochlorbenzène + aniline) avec de l'acide sulfureux aqueux en autoclave à 180-190°, il se forme un corps noir, insoluble dans la plupart des dissolvants, qui possède les propriétés typiques d'un colorant soufré soit : solubilité dans le sulfure de sodium et affinité pour le coton non mordancé, qui se teint en noir, teinture devenant plus intense par l'action d'oxydants.

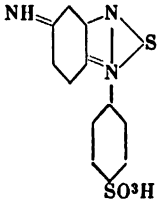
Ce corps se forme probablement d'après le schéma suivant :



Il se dissout dans les sulfures alcalins et dans le nitrobenzène bouillant, avec coloration vert foncé. Par sa réduction, par exemple avec Zn et HCl, il régénère la diaminodiphénylamine primitive avec fort dégagement de H^2S.

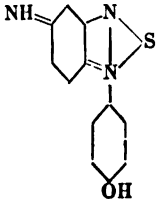
Ce corps possède donc la constitution des indulines dans laquelle un reste phényl est remplacé par S.

Son acide sulfonique :



prend naissance d'une facon analogue et constitue un colorant facilement soluble dans le carbonate de soude, mais qui, dans cet état, ne teint que très faiblement le coton. Cette teinture se fait par contre, très bien en présence de Na^2S.

Le colorant obtenu avec la diaminooxydiphénylamine correspondante posséde des propriétés analogues.

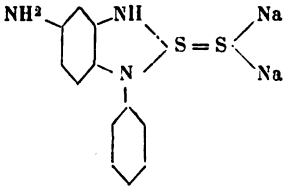


La nouvelle méthode de préparation de colorants soufrés peut être appliquée d'une façon générale ;

Digitized by Google

ainsi le *p.*-aminophénol et la *p.*-phénylènediamine, chauffés en tube scellé avec SO^2 aqueux vers 180°, fournissent des colorants soufrés bien caractérisés qui teignent le coton non mordancé en bleu noir.

Il est probable que les solutions de ces colorants dans Na^2S contiennent des produits d'addition polysulfurés, par exemple de la formule suivante :



Chlorage à la vapeur, par M. Dépierre. — Le principe du système réside dans un plaquage en chlorure de chaux suivi d'une aspersion d'acide acétique au moyen d'un pulvérisateur; puis on passe en vapeur dans une caisse et on lave à la continue. — Le comité vote l'impression de la note de M. Dépierre.

Procédés photographiques appliqués par M. Rolffs à la gravure des cylindres. — Le rapport de la commission constate que M. Rolffs a réalisé un progrès intéressant en appliquant à la gravure sur cylindre les procédés en usage dans la gravure des surfaces planes. En conséquence, le rapporteur propose d'attribuer à M. Rolffs une médaille d'argent. — Le comité approuve ces conclusions.

Le comité remercie MM. Favre, Vaucher et Goppelsrœder des dons d'ouvrages qu'ils ont faits à la Société industrielle.

La séance est levée à 7 heures.

ROUEN. — *Séance du 8 février 1901.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2, sous la présidence de M. Reber père, président.

Sont présents: MM. Kohn, Th. Reber, Schultz, Justin-Mueller, Balanche, G. Le Roy, Buguet, O. Piequet, Blondel, Kopp, Benner, Besselièvre, Michel, Dubosc, Gascard père et Kien.

M. le rapporteur désigné communique l'examen qu'il a fait du pli cacheté déposé par MM. Arnolt et Ferdinand Ebel sur un procédé de fabrication de caséine. Il est d'avis que le procédé n'est pas assez intéressant pour être publié dans le bulletin. Le comité décide de le déposer aux archives.

M. Justin-Mueller lit un rapport sur l'examen fait par lui et MM. V. Michel et Balanche, sur des tissus imperméabilisés remis à la société par M. Knieder. Le comité demande la lecture du rapport en séance générale et en vote l'impressien dans le bulletin.

Les rapporteurs désignés pour l'examen des plis cachetés examinés à la séance précédente déposent leurs conclusions.

Le pli cacheté 265 est renvoyé aux archives. Il en est de même des autres plis cachetés, sauf le pli cacheté 297 qui sera imprimé dans la partie bibliographique du bulletin.

M. Justin-Mueller lit une note très intéressante et très documentée sur « les matières colorantes à l'Exposition universelle de 1900 ». Le comité adresse tous ses remerciements à M. Mueller pour cette communication. Il décide de demander la lecture en séance générale, l'impression au bulletin et un tirage à part de 100 exemplaires pour l'auteur.

Lecture est donnée par M. Blondel d'une note rédigée pour être adressée à M. le ministre du commerce, relativement aux dénaturations industrielles. Cette note est formulée dans les termes suivants:

« Le comité de chimie, après avoir pris connaissance du dossier concernant la dénaturation de l'acide acétique, et notamment de la circulaire des contributions indirectes n° 368, du 9 juin 1900;

« Ayant mûrement étudié la question, est d'avis qu'aucun des moyens proposés n'offre une réelle sécurité à l'administration des finances et ne peut, par contre, être admis dans la pratique de l'impression des tissus ou de de la teinture.

« Si en effet certains dénaturants sont peu ou point nuisibles dans des cas particuliers, il le sont absolument dans quantités d'autres, et les innombrables formules où l'acide acétique du commerce entre en fonction, exigeraient alors des dénaturants particuliers qui obligeraient l'industriel à avoir des provisions multiples dénaturées de façon différente.

« Il en résulterait une telle complication dans l'établissement des formules que la mesure est pratiquement irréalisable. — La moindre erreur, en effet, amènerait fatalement de graves désordres dans la fabrication :

« Le comité est d'avis que pour épuiser la question, il y a lieu de la porter devant le congrès des sociétés industrielles, techniques et savantes, qu'organise la société industrielle de Rouen pour la mi-juin 1901. »

Le comité adresse ses remerciements à M. Blondel et se rallie à l'unanimité aux conclusions formulées. Il demande la lecture en séance générale et l'impression au bulletin avec tirage à part de 25 exemplaires pour être adressés à M. le ministre et aux diverses personnalités intéressées par la question.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

Séance de mars 1901.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Présidence de M. J. Reber, président.

Membres présents: MM. Balanche, Courtonne, Besselièvre, Blondel, Kopp, Piequet, Hoffmann, Serracin, Gasly, Reber fils, A Dubosc, Benner. Absent et excusé: M. G. Le Roy.

M. le Président donne lecture d'une lettre de MM. Berufeld et Rosenberg demandant de concourir pour l'obtention d'un prix « pour la qualité la fine et la plus pure de kaolin ». Cette lettre est accompagnée d'un échantillon en nature, que le comité décide de partager entre MM. Kohn, Michel et R. Kœhclin, qui soumettront ce produit à leur examen.

M. Reber donne ensuite lecture d'une lettre de M. Schell, de Vernon, présentant un travail de M. Kostanecki sur la synthèse qu'il a faite de la lutéoline (matière colorante de la gaude). M. Kostanecki, déjà récompensé, ainsi que ses collaborateurs, à la société industrielle de Mulhouse, demande à concourir « pour la préparation synthétique d'une matière colorante naturelle ». M. Piequet pense que cette découvert est d'autant plus remarquable qu'elle frise la constitution du campêche, et mérite, au seul point de vue scientifique, une récompense de notre société. Le comité nomme une commission composée de MM. Serracin, Blondel et Piequet, à l'effet

Digitized by Google

d'étudier les applications de la lutéoline de M. Kostanecki, et décide, suivant le désir de M. Blondel, de faire appel à M. Schell pour avoir un échantillon de cette matière colorante.

De plus, cette commission aura à statuer sur la question d'accorder immédiatement le prix sollicité.

On décide de porter à l'ordre du jour de la prochaine séance la lecture du travail de M. Justin-Mueller, « sur les matières colorantes artificielles à l'Exposition de 1900 », et de publier les divers autres travaux, qui sont attendus, au fur et à mesure de leur production.

M. A. Dubosc demande que le comité de chimie se réunisse au comité d'hygiène, pour donner suite à la question de l'assainissement de Rouen; sauf empêchement, cette séance est fixée au vendredi, 15 courant.

Notre collègue, M. Blondel, président du comité d'organisation du congrès des sociétés industrielles, donne lecture du règlement et du programme de ce congrès. Sur la proposition de M. Piequet, on décide d'ajouter le mot « international » au mot « Congrès ». Après diverses additions au programme, telles que « Applications de l'électricité aux arts chimiques », demandée par M. A. Dubosc, et « Production et applications des températures extrêmes », demandée par M. Piequet, l'ordre du jour étant épuisé, le comité se sépare à 6 heures 3/4.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

ANILINE ET NOIR D'ANILINE. — Sur l'oxydation de l'aniline (*Ber.*, **34**, 1268). **Sur celle de la *p.*-toluidine** (*Id.* 1374) **et chimie du noir d'aniline** (*Id.*, 1284), par **E. BORNSTEIN.**

L'auteur a entrepris l'étude de l'action des oxydes de plomb et de manganèse sur l'aniline, et repris celle de leur action sur la *p.*-toluidine, que d'autres savants avaient abordée antérieurement.

En faisant réagir le peroxyde de plomb ou de manganèse sur la solution neutre aqueuse du sel d'aniline, on remarque que le radical amine reste intact, et que l'oxydation se fait sur les atomes d'hydrogène du radical phényle, placés en position 1 et 4 par rapport l'un à l'autre. Il y a donc formation d'une aminoquinone, formation très éphémère, car le résultat effectif est, grâce à la condensation de ce corps avec deux molécules d'aniline, une aminodiphénylquinonediimine : $NH^2C^6H^5(NC^6H^5)^2$ inconnue jusqu'à ce jour.

En solution concentrée, la réaction suit un cours plus intense : non seulement les deux atomes d'oxygène sont remplacés chacun par une molécule d'aniline, mais bien aussi le groupe NH^2 et l'atome d'hydrogène situé en para : il y a formation d'azophénine : $C^6H^2(NH.C^6H^5)^2(NC^6H^5)^2$.

Ces deux produits de condensation sont proches parents, car en chauffant l'imine quelque temps avec un excès d'aniline, en présence d'un peu de chlorure de zinc ou de chlorhydrate d'aniline, il se transforme en azophénine.

Le rendement est très faible, et les résultats sont sensiblement les mêmes, que si l'on emploie l'oxyde de plomb ou celui de manganèse.

L'aminodiphénylquinonediimine, à l'état de pureté, cristallise en prismes minces, réunis en étoiles, possédant une couleur rouge sombre avec faible reflet bleu. Elle fond à 167°, est facilement soluble dans le benzène, l'éther acétique, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acétone et l'éther, difficilement dans l'alcool. Elle fournit des réactions analogues à celles de l'azophénine : sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge, mais à l'ébullition, elle passe au bleu; en diluant alors avec de l'eau, la coloration bleue persiste, mais avec une fluorescence rouge. — Ce corps est très sensible aux acides dilués; il a été même impossible d'en obtenir un dérivé acétylé. Les réducteurs sont ou sans effet, ou bien ils le décomposent. Seul un traitement compliqué par H^2S en solution alcoolique ammoniacale permet d'obtenir un composé fusible à 83°, dont le dérivé acétylé, fusible à 170-171° et bien cristallisé, fut reconnu correspondre à : $C^6H^3(NH.C^2H^3O)(NH.C^6H^5)^2$.

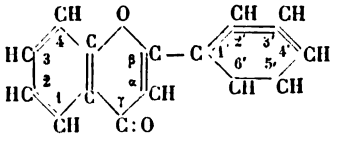
La *p.*-toluidine se comporte d'une manière semblable, avec la différence, toutefois, que le groupe CH^3 n'est pas déplacé par l'aniline en excès. C'est ce qui semble ressortir de l'étude de cette réaction, cependant il serait possible aussi que les groupes CH^3 et NH^2 situés en para, le second protégé par le premier, ne soient pas délogés, et que la condensation se fasse au détriment des deux atomes d'hydrogène restés intacts.

Reportant ces résultats au problème du noir d'aniline, l'auteur démontre qu'il n'y a pas de parenté entre le noir d'aniline et l'azophénine et les fluorindines. Il soumit le colorant à l'action de nombreux réactifs qui restèrent sans effet; seule la fusion potassique à 300° lui fournit d'une part la *p.p.*-diphénylphénylènediamine de Nietzki et un résidu violet ou bleu-bluet en quantités trop faibles pour en entreprendre l'étude.

L'auteur considère le noir d'aniline comme un corps nettement défini, car il donne des dérivés acétylé et anilique très bien cristallisés, mais accompagnés de nombreux produits accessoires parmi lesquels, il isola et analysa les deux suivants : $C^{24}H^{18}N^3O^2Cl$ et $C^{30}H^{21}N^4Cl^3O^2$. M.-A. D.

NOUVELLE CLASSE DE COLORANTS (**Sur des dérivés du 1.4. benzopyranol, substance mère d'une**), par **C. BULOW et H. WAGNER** (*Ber.*, **34**, 1189).

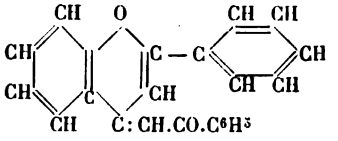
La flavone ou benzo-γ-pyrone-β-phénylé est la base d'une série de colorants jaunes du règne végétal, tels que l'apigénine, la chrysine, la lutéoline, V. Kostanecki admit d'abord la formule :



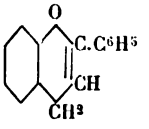
hypothétiquement, puis la démontra en préparant synthétiquement ce corps à partir de la 2'oxybenzalacétophénone $HO.(1)C^6H^4(2).CO.CH : CH.C^6H^5$.

Digitized by Google

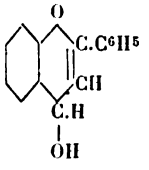
Si l'atome d'hydrogène placé en α dans le noyau pyronique est remplacé par un hydroxyle, on obtient une oxyflavone que Kostanecki désigne par *flavénol*. Kostanecki a proposé en outre tout récemment d'adopter pour le benzo-γ-pyrone le nom de *chromone*. Enfin ce chimiste et Feverstein ont obtenu, il y a quelques temps déjà, un dérivé du **1.4.** benzopyrane, qu'ils nommèrent *phénacylidèneflavène* :



et dont la substance mère hypothétique serait :

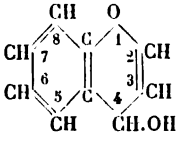
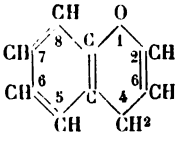


soit la *flavène*. Mais alors, cette façon de parler conduit à donner au produit :



le nom de *flavénol*, nom qui est déjà attribué à un autre composé.

Les auteurs s'élèvent contre cette nomenclature qu'ils ne peuvent admettre, et en présentent une plus rationnelle, basée sur celle de Richter. Ils prennent les composés :

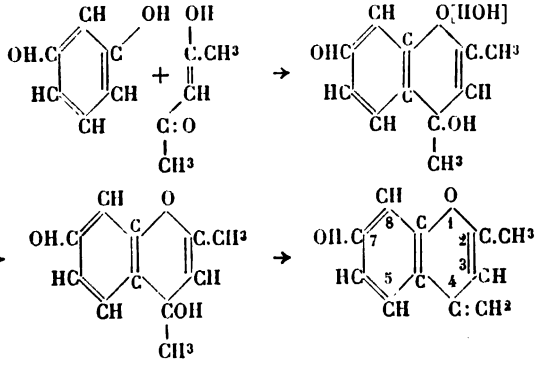
I  II 

comme point de départs, qu'ils nomment :

I. **1.4.** *benzopyranol*, ou **1.4.** *chromanol*, et II **1.4.** *benzopyrane* ou **1.4.** *chromane*. Ils suppriment les désignations α, β, γ des noyaux pyroniques et utilisent à la place, comme le montrent les formules, les chiffres de 1 à 8.

Telles sont, en ce qui concerne la nomenclature, les conclusions que les auteurs tirent de l'intéressant travail publié dans l'article en question :

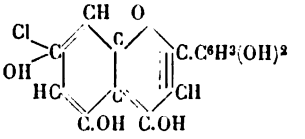
Ils partent de l'acétylacétone et le font réagir, par exemple, sur la résorcine ; il y a condensation avec élimination d'eau :

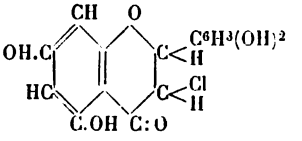


et on obtient comme produit final l'*anhydro-**2.4**-diméthyl-**7**-oxy-**1.4**-benzopyranol*.

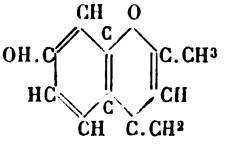
Analogue est la réaction avec la phloroglucine et l'acide pyrogallique.

D'après Perkin, les dérivés de la flavone peuvent correspondre à une formule quinoïde I ou à une formule non quinoïde II, soit pour le chlorhydrate de Lutéoline :

I 

II 

Le cas est le même pour les hydrochlorates des anhydro **2.4**-diméthyle-**1.4**-benzopyranols, mais M. Bülow exclut, comme peu probable, la forme quinoïde, car les produits de décomposition de l'oxy-anhydro **2.4**-diméthyl-**1.4**-benzopyranol, obtenus et déterminés par lui-même, sont la résacétophénone et l'acétone, ce qui correspond à la forme :

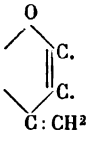


l'autre forme possible devant fournir de l'acétone et la **2.6** dioxyacétophénone comme produit de la scission.

Les auteurs n'attribuent pas à ces corps les fonctions d'hydrates : l'étude des sels fournis par l'acide picrique, et l'étude des dérivés acétylés, éthers méthyliques etc. parlent en effet pour la forme anhydrique ; M. Bülow peut démontrer que l'eau contenue dans la molécule, s'y trouve à l'état de cristallisation.

Les flavones, préparées à partir de la résorcine présentent une plus ou moins forte fluorescence en solution sulfurique concentrée, tandis que celles dérivées de la phloroglucine n'en présentent pas. Les auteurs ont consaté les mêmes propriétés chez les dérivés du **1.4** benzopyranol.

Les hydrochlorates de ces nouveaux composés, et en particulier, ceux obtenus à partir de l'acide pyrogallique, offrent nettement le caractère de colorants pour les fibres animales ; le complexe :



joue le rôle de groupe chromophore, autrement dit, le groupe chromophore est celui de la flavone, chez lequel l'atome d'oxygène est remplacé par le reste méthylénique.

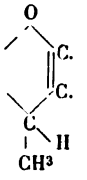
Les colorants dérivés du **1.4** benzopyranol sont aussi transformables en dérivés leuco, substances amorphes, blanches, ne donnant plus de produits

Digitized by Google

d'addition avec les acides, et qui, par oxydation redeviennent la base colorante.

Dans l'article résumé ci-dessus, les auteurs préparent les dérivés du **1.4** benzopyranol hypothétique par l'action de l'acétacétone. Dans un second article, publié quelque temps plus tard, (*Ber.*, **34**, 1782), ils partent d'une **1.3** dicétone asymétrique la benzoylacétone: $CH^2CO^2CHCO^6CH^5$, et constatent, que la réaction est alors beaucoup plus difficile. Ils établissent cependant que, par rapport à l'atome d'oxygène du noyau, le reste phényle entre régulièrement en ortho, et le groupe méthylène en para. Ces corps possèdent véritablement le caractère de colorants, en raison de la présence du même groupe chromophore.

Chez les leucodérivés obtenus par réduction, le groupe cromophore se transforme en :

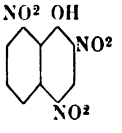


Les réactions de formation et les propriétés des corps, que ces auteurs énoncent et décrivent minutieusement, sont, dans l'un et l'autre article, analogues.

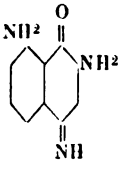
M.-A. D.

ISOROSINDULINE N° 8 (Sur la constitution de l') et sur quelques dérivés du trinitro-α-naphtol OH: NH^2: NO^2: NO^2 = **1:2:4:8**, par **F. KEHRMANN** et **E. MISSLIN** (*Ber.*, **34**; 1224).

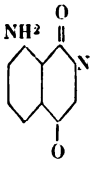
Les auteurs apportent de nouveaux matériaux relatifs à la constitution d'isorosindulines, en partant du trinitro-α-naphtol tout récemment découvert, presque simultanément, par Graebe et Friedländer :



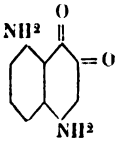
Par réduction, puis oxydation, ils préparèrent la diaminonaphtoquinoneimine :



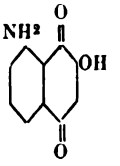
inconnue jusqu'ici, qui fournit, par l'action de l'ammoniaque à l'ébullition, un mélange des diamino β-naphtoquinones :



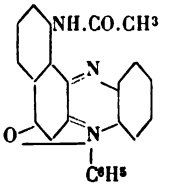
et



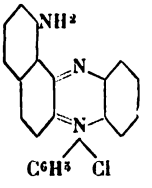
et par l'action de la soude caustique à chaud, l'aminooxynaphtoquinone :



Le dérivé acétylé de ce dernier corps, condensé avec l'*o*-aminodiphénylamine, donne la **10** acétaminorosindone :



Or, comme en nitrant et réduisant le **8** phénylnaphtophénazonium, Kehrmann et Filatoff obtinrent une isorosinduline, chez laquelle la position du groupe NH^2 n'a pas pu être déterminée, et comme elle est transformable en l'acétaminorosindone obtenue ici, il en résulte que l'isorosinduline n° 8 possède la formule de constitution du **10** aminophénylnaphtophénazonium :



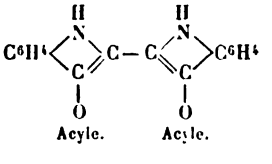
M.-A. D.

ACIDE INDOXYLIQUE ET INDOXYLE (Sur les dérivés acyles de), par **D. VORLANDER** et **B. DRESCHER** (*Ber.*, **34**, 1854).

Les auteurs exposent leurs travaux sur les dérivés acyles des esters de l'acide indoxylique, sur les dérivés acyles de l'indoxyle, et sur les dérivés acyles du blanc d'indigo. Chez les deux premiers, il y a formation d'isomères, car la réaction peut se faire à l'azote ou à l'oxygène; ce n'est pas le cas chez le troisième de ces corps.

Le dérivé diacétylé du blanc d'indigo est absolument incolore, cristallisé en aiguilles blanches ; chauffé, il se colore en violet vers 205°, et fond, en se décomposant, entre 215 et 230°. Il est susceptible de fournir un dérivé tétracétylé fusible à 258°.

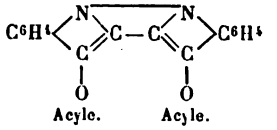
Les dérivés diacyles du blanc d'indigo, si l'on envisage leur mode de formation et leurs propriétés, peuvent être considérés comme des composés analogues aux *o*-acylindoxyles, avec, comme constitution :



Mais, dans ce cas, comment est-il possible que les produits d'oxydation des corps diacyles soient

Digitized by Google

rouges ? Les auteurs croient pouvoir attribuer cette propriété au fait que le groupe NH serait atteint par l'oxydation, avec formation de colorants aziniques, comme par exemple :



hypothèse qu'ils se proposent de contrôler.

M.-A. D.

PRODUITS CHIMIQUES

ANTIMONINE, par M. F. **DÜRING** (*Färber Zeitung*, 1900, **11**, p. 20).

L'accueil empressé que ce nouveau sel d'antimoine a rencontré dans la teinture du coton, et surtout dans la grande impression, aussi bien en Allemagne qu'à l'étranger, nous a conduit à publier quelques notes à son sujet.

Les sels antimoniques, employés jusqu'ici dans la teinture avec les colorants d'aniline pour la fixation du tannin sur coton et sur toile, présentent tous, comme l'on sait, le désavantage que l'oxyde métallique y est lié à des acides relativement trop forts. Il s'en suit que la fibre tannée n'est capable d'enlever au bain de mordançage qu'une partie de l'oxyde d'antimoine utilisable, ce qui nécessite l'intervention de sels riches en oxyde, dont la dépense doit être prise en considération. Cette manière de se comporter des bains peut s'expliquer par le fait que, dans la formation du tannate antimonique insoluble (respectivement de la laque en impression), les acides peu à peu libérés ou les sels acides, tels que l'acide fluorhydrique, le tartrate ou l'oxalate acide de potasse, empêchent la conversion des combinaisons de l'antimoine en oxyde, en redissolvant une partie du tannate produit sur la fibre.

La présence de ces acides dans les passages à l'antimoine offre, en outre, cet inconvénient que la nuance des laques tanniques, imparfaitement fixées par la vaporisation sur la fibre de coton, subit une influence défavorable qui exclut l'emploi de colorants sensibles à l'action des acides (particulièrement celui des matières colorantes, telles que le bois de campêche). D'un autre côté, les acides provoquent un affaiblissement des couleurs ainsi qu'une coulée de la laque partiellement dissoute, ce qui donne lieu à des teintures mal définies. Enfin, notons encore l'influence pernicieuse qu'exerce l'acide lorsque le tissu de coton doit subir des passages à l'antimoine à 60°, ou lorsque, dans l'impression des colorants basiques avec les sels d'antimoine et le tannin, il doit être soumis à la vaporisation.

Il est vrai que ces inconvénients sont corrigés dans une certaine mesure, en pratique, par l'addition de carbonate sodique ou de craie, destinés à la neutralisation des acides. Quoiqu'on obtienne ainsi de meilleurs résultats, il n'en reste pas moins sûr que cette opération n'est pas exécutable d'une manière rigoureusement exacte par les ouvriers auxquels elle est confiée, parce que, le degré d'épuisement du bain et la quantité d'acide mis en liberté n'étant pas appréciables, il s'en suit que le poids de carbonate sodique à ajouter ne peut pas être calculé. De plus, ces adjonctions d'alcalis déterminent toujours une précipitation d'oxyde d'antimoine qui échappe ainsi à l'influence fixatrice, ce qui empêche de réaliser un travail propre et uniforme. Si Kertesz attribue à cet hydrate fraichement déposé le pouvoir de se fixer, il ne faut pas compter dans l'impression sur cette propriété.

Le premier des inconvénients cités précédemment, c'est-à-dire la mauvaise utilisation des sels d'antimoine chers, a semblé devoir être écarté lors de l'apparition de l'oxalate antimonique, car, avec ce sel ne renfermant que 27,1 % de Sb^2O^3, on a pu obtenir les mêmes résultats qu'avec une quantité équivalente d'émétique en contenant 43 %.

Ce fait a été confirmé par des recherches de Noelting et expliqué par ce phénomène que l'oxalate acide de potasse libéré au cours du mordançage n'entrave pas la dissociation ultérieure du sel, comme cela a lieu avec le tartrate acide de potasse résultant de l'emploi de l'émétique.

En revanche, l'autre désavantage des sels d'antimoine consistant dans l'influence pernicieuse des acides, n'est en aucune manière éliminé par l'emploi de l'oxalate, car l'acide oxalique agit précisément d'une façon défavorable sur la plupart des couleurs. Si l'on ajoute à cet inconvénient ceux qui résultent de la présence de l'oxalate calcique insoluble dû à l'intervention des eaux dures et de la transformation de l'oxalate antimonique en sel basique inactif, on comprendra que la dissociabilité élevée n'établit pas mieux la valeur fixatrice d'un sel d'antimoine qu'une forte teneur en oxyde incomplètement utilisable.

Ce n'est qu'en combinant l'oxyde d'antimoine à l'acide lactique qu'on est parvenu à obtenir un agent fixateur de tannin susceptible d'une application générale. Parmi les lactates doubles brevetés à cet égard par la maison C.-H. Boehringer fils, à Nieder-Ingelheim, il convient de citer tout particulièrement le lactate double d'antimoine et de chaux connu sous le nom d'antimonine.

Ce produit permet d'écarter les divers inconvénients propres aux anciens sels d'antimoine. En effet, la fibre tannée possède la propriété de convertir facilement et complètement ce composé en oxyde antimonique et lactate de chaux, car ce dernier n'est pas un corps capable d'enrayer la réaction; d'autre part, l'acide lactique, sous la forme de lactate acide de calcium, ne peut agir défavorablement ni sur le colorant, ni sur le tannate, ni sur la laque tannique.

Nous nous sommes convaincu personnellement de la valeur réelle de ces avantages de l'antimonine à l'aide de quelques petits essais effectués dans un laboratoire de teinture.

Dans ce but, de petits écheveaux de coton ont été traités avec 5 % de tannin, puis 2,5 % d'émétique, soigneusement lavés, et chauffés ensuite une heure à 60° avec des solutions renfermant par litre des quantités d'acide ou de sel acide correspondant à 2 gr. 5 d'antimonine et à un poids égal des autres combinaisons antimoniques. Après teinture avec 3 % de bleu méthylène, de vert solide, d'auramine, de safranine et de violet de méthyle, nous avons constaté la nuance la plus intense dans les tissus mordancés traités au lactate calcique, ce qui prouve que tous les autres produits de dissociation avaient dissous une quantité plus considérable du tannate antimonique déjà fixé. Nous avons de même observé qu'après digestion des teintures avec les liqueurs précédentes, la teinte la plus forte et la moins mo-

Digitized by Google

diflée était celle que laissait le traitement au lactate de chaux.

Ces avantages, joints à l'utilisation complète des 15 °/₀ d'oxyde d'antimoine que renferme l'antimonine, explique pourquoi dans la pratique on n'emploie jamais plus de 2,5 °/₀ de ce sel à la place de 2,5 °/₀ d'émétique.

Pour nous faire une idée approximative du mode d'action de l'antimonine, nous avons entrepris quelques essais avec une série de bains préparés à l'aide de cette substance. Voici la manière dont nous avons procédé :

3 k. d'antimonine ont été introduits avec une petite quantité d'eau et un litre d'acide acétique (1) dans un vase étamé, et, après avoir été portée à l'ébullition, cette solution a été additionnée de la cuvée de mordançage, représentant un volume de 500 litres environ. Après avoir traité douze morceaux de tissu, nous avons examiné un premier échantillon du bain, et nous avons constaté à l'analyse qu'il renfermait 0,021 °/₀ de Sb^2O^3. Une autre potion de 2 k. d'antimonine a été alors ajoutée, et un second échantillon, prélevé après addition de douze nouveaux morceaux d'étoffe, a accusé une teneur en Sb^2O^3 de 0,0306 °/₀. Un troisième échantillon a donné 0,0439 °/₀. Sb^2O^3. Enfin, dans un quatrième et dernier échantillon retiré à la fin de la journée, nous n'avons plus trouvé que 0,0286 °/₀ Sb^2O^3. Nous n'avons utilisé dans ces opérations ni carbonate de soude, ni craie, ni aucun autre agent désacidifiant.

On peut déduire de ces chiffres ce qui suit :

Malgré la parfaite utilisation des bains, il reste, après une addition de 3 k. une quantité d'antimonine suffisante pour permettre au travail de se poursuivre.

Cette portion d'oxyde antimonique, que l'on peut considérer comme réserve, s'augmente peu au cours du mordançage. Mais il s'agit bien encore ici d'une partie active, car, à la fin de l'opération, le poids d'oxyde d'antimoine extrait est beaucoup plus considérable que dans la troisième prise d'essai précédente ; et la quantité de 0,0286 °/₀ ne correspond environ qu'à celle de 0,021 °/₀ enregistrée au début et regardée comme réserve.

Voici quelques chiffes relatifs à la consommation de l'antimonine :

Teneur des bains en Sb^2O^3.	Consommation.
1. Après addition de 3 k.....	0,09 °/₀
Partie restée dans le bain (réserve)...	0,021 °/₀ = 0,069 °/₀ = 76,7 °/₀
2. Après addition de 2 k.....	0,0600 °/₀
Reste..... 0,0306 °/₀	
Réserve 1. 0,0210 °/₀ = 0,0096 °/₀	= 0,0504 °/₀ = 84,0 °/₀
3. Après addition de 2 k.....	0,0600 °/₀
Reste..... 0,0439 °/₀	
Rés. 1 et 2. 0,0306 °/₀ = 0,0133 °/₀	= 0,0467 °/₀ = 77,8 °/₀

La quantité d'oxyde d'antimoine de 0,0286 °/₀ (0,190 °/₀ antimonine) qui reste en fin de compte dans les 500 lit. de la cuvée de mordançage ne représente que 0 k. 95 d'antimonine, soit une perte de 77 k. pour la journée entière. Une si parfaite utilisation ne pourait être réalisée avec aucun autre sel d'antimoine.

Les résultats sont encore meilleurs en teinture, où se consomment des quantités de tannin relativement plus grandes que dans l'impression. Nous avons pu observer à ce sujet une utilisation oscillant entre le 93 et 100 °/₀ de l'antimonine mise en œuvre. En général, en enployant 5 °/₀ de tannin bonne qualité et 2,5 °/₀ d'antimonine, l'acide sulfhydrique n'a fourni que des traces de sulfure d'antimoine dans le bain de mordançage.

L'antimonine est surtout utilisée dans les teintureries de coton qui n'ont à travailler que périodiquement avec les matières colorantes basiques, et pour lesquelles les déchets des bains d'antimoine sacrifiés représentaient autrefois des pertes importantes. Elle trouve également une application dans les teintureries de laine et soie mixtes se servant encore des méthodes aux doubles bains par lesquels il faut passer, non sans inconvénient, les fibres animales teintes dans les bains acides d'antimoine. La comparaison des mordançages à l'antimonine et aux autres sels d'antimoine a démontré que la teinte sort avec une intensité beaucoup plus grande des bains d'antimonine que des autres bains d'antimoine, et que la fixation du colorant ainsi que son extraction s'effectuent d'une manière plus avantageuse.

En Amérique et en Angleterre, l'antimonine est recherchée pour les teintures effectuées avec le « noir au ferrotannin » lorsqu'il s'agit de rendre ce produit plus solide en le renforçant à l'aide d'un autre colorant au tannin.

Enfin, nous signalerons encore une application de l'antimonine en impression, qui a été déjà préconisée par E. Lauber, et qui consiste à la substituer à l'émétique sodique pour les réserves dans l'emploi des colorants d'aniline basiques. Ici également l'antimonine peut lutter victorieusement avec l'ancien produit, au point de vue du bon marché, de la solidité et de la précipitation exacte du tannin, qualités qui s'allient en outre à l'absence de propriétés acides. — On peut citer à ce sujet la marque antimonine R qui répond spécialement aux exigences de l'impression. C.

(1) Cette addition d'acide acétique a pour but d'empêcher la précipitation partielle du tannate de chaux qui serait susceptible de troubler la pureté de la nuance. Une grande partie des insuccès constatés au début de l'emploi de l'antimonine est due au fait d'avoir négligé cette condition.

BLANCHIMENT, TEINTURE ET IMPRESSION

ENLEVAGES PAR RÉDUCTION au moyen de la soude caustique et de la dextrine, par M. **PAUL WILHELM. — Rapport sur ce travail**, par M. **H. GROSHEINTZ** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 180).

Le comité de chimie, dans sa séance du 9 janvier 1901, m'a chargé d'examiner deux plis cachetés déposés par M. Paul Wilhelm, chimiste à la manufacture Konchine, à Serpoukoff.

Ces deux plis portent les nos 1060, du 30 octobre 1898, et 1075, du 14 janvier 1899.

Le second pli étant la confirmation du premier, je vous donnerai seulement un extrait de ces plis, dont voici la teneur :

On plaque le tissu en tannin à 25 gr. par litre, sèche, passe en émétique et lave à fond. On teint le tissu ainsi préparé en bleu indoïne BA ou BR de

Digitized by Google

Geigy, jusqu'à obtention d'une nuance gros bleu. On passe en son, lave et sèche.

On imprime sur ce gros bleu une couleur composée de :

350 dextrine blanche,
30 glycérine,
320 eau,
300 soude à 48°.

On sèche, en ayant soin de ne pas dépasser, 40°, puis on vaporise pendant 2 minutes 1/2 au Mather-Platt, en admettant le plus possible de vapeur directe, de façon à empêcher l'accès de l'air, dont la présence est très nuisible à l'enlevage. Après le vaporisage, l'enlevage doit avoir une coloration brun rougeâtre. Puis on savonne en boyaux pendant 10' à 85°, et on donne un léger chlore qui doit ramener le blanc.

Outre le bleu indoïne, M. Wilhelm a essayé le bleu Chicago et parle, mais sans les nommer, de colorants immédiats.

J'ai répété les essais de M. Wilhelm et ai obtenu les résultats qu'il indiquait, avec le bleu indoïne ; je n'ai pas essayé les autres colorants, trouvant suffisante la vérification du procédé sur une seule matière.

Comme le fait remarquer M. Wilhelm, le vaporisage est excessivement délicat. Ainsi, dans notre appareil Mather-Platt, je n'ai obtenu que de mauvais résultats, l'enlevage ne s'y faisant qu'à demi. Tandis qu'en vaporisant dans la cuve nous servant au vaporisage des échantillons, l'enlevage réussit bien et régulièrement.

La durée du vaporisage a également une grande importance. Les meilleurs échantillons que j'ai obtenus ont été vaporisés pendant 30 secondes ; en prolongeant la durée, l'enlevage est beaucoup moins bon et paraît rétrograder.

M. Wilhelm, dans son premier pli cacheté, émet l'opinion que la réduction est produite par l'action de la soude sur le tannin, mais, dans le second pli, il attribue cette réduction à la soude en présence de la dextrine.

J'ai vérifié ces deux théories en préparant deux couleurs ne différant que par leur épaississant, l'une à la dextrine, l'autre à la gélidine. L'échantillon imprimé avec la couleur à la dextrine était bien rongé, tandis que celui imprimé avec la couleur à la gélidine ne l'était pas.

J'ajouterai, pour terminer, que la couleur se conserve parfaitement pendant 48 heures à la température ordinaire.

Etant données les applications diverses que peut avoir cette méthode d'enlevage, je vous proposerai, de voter l'impression de cette note au Bulletin.

COTON (Affaiblissement du) par le persulfate d'ammoniaque sous l'influence du vaporisage, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 182).

Essais de trois couleurs à l'adraganthe renfermant 20 gr. 10 gr., 5 gr. de persulfate d'ammoniaque par litre de couleur.

Ces couleurs sont imprimées avec un pékin travers sur 75/26 alsacien.

On sèche aux chambres chaudes, vaporise 1 h. 3/4 en vapeur saturée à 100°, lave en eau bouillante et sèche sur rame, de façon à donner à tous les échantillons la même largeur.

On y ajoute un échantillon de tissu non imprimé, auquel on a fait subir les mêmes traitements.

Essais dynamométriques.

On fait, sur chaque échantillon, deux séries de dix essais sur la chaîne seulement (la chaîne est d'une résistance plus régulière que la trame).

Résultats.

	Résistance.	Affaiblissement.
1. Tissu non imprimé.....	100	0
2. Couleur à 20 gr. persulfate.	59	41 %
3. — 10 gr. —	90	10 %
4. — 5 gr. —	90	10 %

Note. — Les deux séries d'essais faits sur chaque échantillon sont assez concordantes, les voici :

	1re série.	2e série.
N° 2.....	185	197
N° 3....	292	293
N° 4.....	297	299

TISSUS DE COTON (Sur le degré de précision des mesures dynamométriques appliquées aux), par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 183).

La précision des résultats dépend beaucoup de la nature du fil. En général, les filés les plus retordus donnent les résultats les plus réguliers.

Quand il s'agit de mesurer l'affaiblissement produit sur le coton par les réactifs chimiques, il est essentiel de choisir un tissu susceptible de donner, au point de vue de la régularité du fil, des garanties suffisantes. La percale 75 P. 26 fils d'Alsace se prête bien à ce genre d'essais.

Il est important de *les faire uniquement sur la chaîne*, la résistance de la trame est trop irrégulière.

Méthode opératoire.

Je me sers, depuis de longues années, d'un dynamomètre fabriqué par M. Perreaux (1), gradué de 1 à 100 k. et dont les pinces peuvent recevoir des bandes de tissu ayant jusqu'à 8 cm. de large. Il m'a semblé plus avantageux d'employer des bandes de 4 cm.

Les échantillons destinés aux essais sont séchés, à la même largeur, sur une rame à pinces avec la tension juste nécessaire pour les maintenir au large. Cela fait, on les place sur une table et l'on trace à la règle, au bas de chacun d'eux, un trait au crayon parallèle à la trame et sur lequel, avec un compas, on porte autant de fois la longueur de 4 cm. qu'il y a d'essais à faire.

On donne, au-dessous de la ligne, des coups de ciseaux allant jusqu'à chacun des points marqués au compas et on *déchire* le tissu, suivant la chaîne, en bandes de 4 cm. de large, sur une longueur de 12 à 15 cm. Ainsi préparées, les bandes sont prêtes pour les essais.

Le dynamomètre porte une réglette mobile qui indique l'allongement sous la charge de rupture. Cette indication, indispensable dans certaines expériences, n'a pas d'utilité dans les essais qui nous occupent.

(1) L.-G. Perreaux (de l'Orne), ingénieur, 8, rue Jean-Bart, à Paris.

Digitized by Google

Les tableaux suivants, établis pour vérifier, sur le 75 P. 26 fils d'Alsace, la régularité du blanchiment au point de vue de la résistance des fibres, serviront à déterminer le degré de précision de la méthode et le nombre auquel il faut pousser les épreuves dynamométriques pour atteindre l'approximation la plus satisfaisante.

Les essais ont porté sur trois pièces prélevées chacune sur trois parties de blanchiment, en tous points identiques. On a fait, pour chacune de ces pièces, 60 essais dynamométriques composés de 6 séries de 10 essais. Chaque série est numérotée d'une lettre.

Les dix premières colonnes renferment le détail des essais ; la onzième, la somme des termes de chaque série ; la douzième, cette même somme rapportée à la moyenne générale des 6 séries, représentée par le nombre 100.

Essais faits sur trois pièces de 75/26 alsacien représentant trois parties de blanchiment différentes.

1re pièce :

												Somme.	Réduction.
A	33	33	35	37	33	33	35	35	31	32	=	337	97
B	36	34	35	35	36	34	35	32	36	36	=	349	101.5
C	32	35	35	32	33	35	35	33	32	30	=	332	96.5
D	32	32	35	33	33	35	36	36	34	34	=	339	98.5
E	35	35	36	36	35	34	36	35	34	35	=	351	102
F	35	36	36	36	37	37	34	34	36	34	=	355	103
												2063 : 6 = 344 = 100	

2e pièce :

G	35	35	32	36	39	36	40	39	36	36	=	365	101.5
H	35	35	40	37	39	35	35	37	33	35	=	361	100
I	37	37	35	34	37	37	35	38	37	37	=	364	101
K	40	37	37	37	40	39	34	34	32	31	=	361	100
L	36	37	36	36	34	33	37	35	37	30	=	351	97.5
M	34	35	37	36	33	39	37	34	36	35	=	356	99
												2158 : 6 = 360 = 100	

3e pièce :

N	35	35	37	36	35	34	36	34	36	35	=	353	99
O	35	37	35	34	37	39	33	35	37	37	=	359	100
P	35	35	36	36	35	35	39	38	36	37	=	362	101.5
Q	40	35	35	37	37	36	34	34	35	38	=	361	101
R	35	38	33	35	33	34	35	37	37	34	=	351	97.5
S	36	37	34	33	36	37	33	35	35	36	=	352	99
												2138 : 6 = 356 = 100	

Degré d'approximation offert par des séries de dix expériences.

Dans le tableau qui précède, les écarts les plus forts sont :

$$C = 96.5 \qquad F = 103$$

Ces résultats diffèrent du chiffre moyen, le premier de 3 $^1/_2$ %, le second de 3 %.

Sur 18 essais : 13 donnent un résultat qui ne s'écarte pas de la moyenne générale de plus de 2 % ; 4 essais s'en écartent de moins de 3 % ; 1 essai donne un écart de 3 $^1/_2$ %.

Degré d'approximation offert par des séries de 20 essais dynamométriques.

Pour transformer le tableau précédent en séries de 20 essais, il suffit de prendre, pour chaque terme, la demi-somme de deux termes de deux séries successives de 10 essais :

$$\frac{A+B}{2} = 99.7$$

$$\frac{C+D}{2} = 97.5$$

$$\frac{E+F}{2} = 102.5$$

$$\frac{G+H}{2} = 100.7$$

$$\frac{I+K}{2} = 100.5$$

$$\frac{L+M}{2} = 98.3$$

$$\frac{N+O}{2} = 99.5$$

$$\frac{P+Q}{2} = 101.3$$

$$\frac{R+S}{2} = 98.3$$

Sur 9 résultats, l'écart maximum au-dessus de la moyenne est de 2,5 % ; l'écart maximum au-dessous, 2,5 %.

Résultats. — Les séries de 20 essais dynamométriques nous ont permis d'atteindre une approximation de 2 $^1/_2$ %, mais, 7 fois sur 9, l'approximation est restée au-dessous de 2 %.

Conclusions. — Lorsqu'on veut se contenter d'une approximation de 3 à 4 %, une série de 10 essais peut suffire ; mais si l'on désire atteindre la précision que la méthode, tout en restant dans des conditions pratiques, permet d'atteindre, il faut faire 20 essais.

VERT CONVERSION au phosphate de chrome sur fond mode au chromate de chrome, pli cacheté n° 1 207 déposé, le 17 août 1900, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Mulhouse*), 1901, p. 188).

Le phosphate de chrome ne fait aucun échange avec le bichromate de potasse, tandis que, dans les mêmes conditions, l'oxyde de chrome passe à l'état de chromate de chrome qui possède un ton mode jaunâtre.

Si on imprime, sur fond d'oxyde de chrome, une couleur au phosphate acide d'ammoniaque, que l'on vaporise, lave et passe ensuite en bichromate de potasse, on obtient un dessin vert sur fond mode.

L'échantillon inclus rend compte de cette fabrication.

Note de l'auteur. — L'étude des phosphates de chrome, que l'on obtient par impression de pyro- ou de métaphosphates sur oxyde de chrome uni, a été faite récemment par M. Félix Binder.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **ALPHONSE WEHRLIN** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 187).

M. F. Binder a observé que le phosphate de soude, imprimé sur un mordant de chrome uni et vaporisé au Mather-Platt, diminue l'intensité du mordant de chrome : on obtient, par teinture avec différentes matières colorantes, des effets de camaïeux intéressants, surtout sur velours de coton pour ameublement.

Digitized by Google

Son pli cacheté est du 16 janvier 1900, et des velours imprimés d'après ce procédé ont figuré, dans la vitrine de la maison E. Zündel, à l'Exposition de 1900.

M. Albert Scheurer, dans son pli cacheté n° 1207, du 17 août, décrit une fabrication dans laquelle il tire parti, comme M. Binder, du peu d'affinité qu'offre le phosphate de chrome pour entrer dans de nouvelles combinaisons.

Il a constaté, en effet, que le phosphate de chrome est réfractaire à la teinture en bichromate de potasse et qu'il ne fait pas de double échange avec ce corps dans les conditions ordinaires où se pratique cette teinture.

Cette absence de réaction met en relief l'énergie extraordinaire de la combinaison de l'acide phosphorique avec le chrome. Elle est le point de départ de la fabrication mentionnée dans le pli cacheté, et qui consiste à imprimer sur uni, à l'oxyde de chrome, du phosphate acide d'ammoniaque, à vaporiser et à passer en bichromate.

L'oxyde seul se teint en nuance noisette, tandis que le phosphate de chrome, qui forme le dessin, se détache sur le fond avec sa nuance propre, c'est-à-dire en bleu verdâtre.

Cette fabrication est simple et peut donner des effets intéressants. N'ayant pas trouvé d'antériorité à ce procédé, je vous propose de voter l'impression de la deuxième partie du pli de M. Albert Scheurer, la première ayant été annulée sur la demande de son auteur.

NOIR ACÉTYLÈNE (Note sur le), par M. **JOSEPH DÉPIERRE** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 189).

Parmi les produits nouveaux figurant à l'Exposition universelle de 1900, j'ai remarqué un nouveau noir, dit *noir acétylène*, sur lequel je me permets de fixer votre attention.

Dans l'industrie de la toile peinte, nous avons souvent besoin de poudres noires qui, délayées, donnent ou des noirs ou des gris, qui s'unissent facilement, se délayent bien dans l'eau et surtout soient de composition régulière, pour ne pas astreindre celui qui les emploie à faire des essais de coloration ou d'intensité à chaque livraison nouvelle. Il faut, de plus, avoir, autant qu'on le peut, un produit contenant le moins possible de matières étrangères, tant à cause de la finesse du produit que des accidents secondaires : traits de racle, modification de nuance, d'intensité, etc. Le nouveau noir nous paraît réaliser ces diverses conditions.

Le noir acétylène est produit par un procédé tout autre que les procédés multiples employés pour obtenir les diverses sortes de noir de fumée (noir léger, noir d'huile calcinée, noir de pétrole, noir Bouju, noir de Francfort, etc.) Sa fabrication est basée sur ce fait, que le gaz acétylène est facilement décomposable sous l'action d'une source d'énergie d'une force vive suffisante. En même temps que ce gaz est un des plus riches connus en carbone, puisqu'il contient 92,3 °/₀ de carbone et 7,7 °/₀ d'hydrogène, il jouit encore de cette propriété essentielle, au point de vue de la production du noir et qui n'appartient pas aux autres hydrocarbures communs, c'est qu'il est *endo-thermique*, c'est-à-dire formé avec absorption de chaleur et qu'il suffit d'une faible source d'énergie étrangère, calorique ou électrique, pour le décomposer en ses éléments, carbone et hydrogène.

M. Hubon (1), ingénieur, a utilisé cette propriété de l'acétylène pour le décomposer à l'abri de l'air et en obtenir ainsi un carbone amorphe qu'il appelle *noir d'acétylène*.

Plusieurs méthodes peuvent être employées et l'auteur s'en est tenu à la méthode suivante, qui lui paraît la plus pratique :

L'acétylène comprimé au-dessus de deux atmosphères étant explosif sous l'action d'une faible source d'énergie étrangère, il introduit, dans un récipient hermétiquement clos et bien privé d'air, de l'acétylène, puis il le fait détonner, soit par une étincelle d'induction soit par la simple ignition d'un fil métallique porté à l'incandescence par un courant de pile. Instantanément la décomposition a lieu et la masse gazeuse comprimée se décompose : en carbone, qui se dépose en masses volumineuses et remplit le récipient, c'est le noir acétylène ; en hydrogène, résidu dont le volume est égal à celui de l'acétylène introduit ; cet hydrogène est recueilli et utilisé.

Un mètre cube de gaz acétylène donne un mètre cube d'hydrogène et un kilogramme de noir acétylène.

Le prix n'a pas encore été fixé pour l'industrie, mais il ne paraît pas devoir dépasser 4 francs le kilogramme.

Ce noir, qui contient 99,8 °/₀ de carbone, est donc, pour ainsi dire, du carbone pur. Il est de composition absolument régulière. Il se mélange très bien à l'eau, surtout si l'on a soin de le mettre d'abord dans un petit sac d'organdi et de laisser celui-ci s'imbiber lentement de liquide. Il est d'une ténacité et d'une légèreté extrêmes ; il se mêle, en toutes proportions, aux huiles, aux gommes, à la colle, aux essences et, en outre, il rend très bien.

COLORANTS BRUNS développés sur fibre (*Färber Zeitung*, 1901, p. 197).

En chauffant les solutions des phénols contenant plusieurs groupes OH avec un peu de formaldéhyde en présence d'acides, on obtient des produits de condensation qui donnent des colorants par oxydation. C. Rumpf croit que ces colorants ressemblent aux oxycétones, et donne les formules suivantes :

$$2\,C^6H^3(OH)^3 + 2\,CHOH =$$

Acide pyrogallique.

$$2\,C^6H^2(OH)^3 < \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2H^2O$$

$$2\,C^6H^2(OH)^3 < \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2O =$$

$$2\,C^6H^3(OH)^3 < \begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix} > O + H^2O$$

L'acide pyrogallique donne un produit brun rouge, la résorcine un brun jaune, la pyrocatéchine et l'hydroquinone des brun-verdâtres.

On traite la laine (10 gr.) mordancée en acide chromique dans un bain (500 c. c.) monté avec de l'acide pyrogallique (5°/₀) et de la formaldéhyde (2 c.c.) à 90-95° C., puis dans un second bain monté avec 8 à 10 °/₀ de bichromate de potassium pendant 10 à 20 minutes à la même température.

(1) M. Hubon, ingénieur au Raincy, près Paris, a bien voulu nous donner les renseignements concernant le mode de fabrication, pour lesquels nous lui adressons tous nos remerciements.

Digitized by Google

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Préparation des dérivés de nitronaphtalène provenant de la combinaison 1. 4 chloronitro-naphtalène.** [*Chem. Fabrik Griesheim Elektron*] (E. P. 7692, 25 avr. 1900, 23 févr. 1901)., Voy. B. F. 299575 (?), *R. G. M. C.*, 4 p. 398.

Fabrication de salicylate de 4-diméthylamino-1-phényl-2-3 diméthyl-5-pyrazolone. [*Meister*] (E. P. 11040, 18 juin 1900, 30 mars 1901). Voy. B. F. 301458, *R. G. M. C.* 4 p. 22.

Perfectionn. à la production des sulfochlorures de toluène, [*E Gfeller*]. (E. P. 11676, 27 juin 1900. 6 avr. 1901).

On transforme les ac. toluènesulfoniques formés accessoirement pendant l'action de la chlorhydrine sulfurique surle toluène en sulfochlorures, par l'action subséquente de la chlorhydrine sulfurique. Il n'est pas nécessaire de séparer les ac. sulfoniques des toluènes sulfochlorures le rendement en sulfochlorures à partir du toluène est presque théorique (55 °/₀ *ortho*).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOIQUES. — **Colorants disazoïques mixtes au moyen de la naphtylène-diamine 1-5.** [*Badische*] (E. P. 9287, 19 mai 1900, 30 mars 1901). Voy. B. F. 301103, *R. G. M. C.* 4 p. 394.

Production de colorants azoïques pour mordants [*Actien Gessell.*] (E. P. 10294, 5 juin 1900, 30 mars 1901). Voy. B. F. 300958, *R. G. M. C.*, 4 p. 393.

Préparation d'un colorant azoïque pour la laine [*Meister*] (E. P. 11348, 22 juin 1900, 6 avr. 1901).

On verse la solution du diazoïque de 24 k. 5 de para-chloro-ortho-aminophénol sulfonique dans une sol. de 25 k. d'aminonaphtolsulfonique et additionnée de 30 k. Na^2CO^3. Après 24 h., on chauffe à 100° et sale.

Le colorant teint la laine en brun rouge en bain acide; par l'action subséquente du bichromate, on obtient des bleu gris très solides.

Fabrication de colorants disazoïques noirs [*Actien Gesell.*] (E. P. 10844, 14 juin 1900, 4 mai 1901).

On part d'une aminodiphénylamine sulfonique hydroxylée et carboxylée (condensation du paranitrochlorobenzène orthosulfonique avec l'ac. paraminosalicylique ou paraminocrésotinique et réduction) que l'on diazote et combine avec l'α-naphtylamine, on diazote à nouveau et copule le diazoïque comme dans les E. P. 24527[97]; 2360[99]; 6583[99].

Les matières colorantes teignent en nuances violet noir, sur mordants de chrome elles fournissent un noir intense.

Fabrication de matières colorantes substantives pour coton, solides aux alcalis aux acides et à la lumière. [*Meister*], (E. P. 10127, 1er juin 1900, 30 mars 1901). Voy. B. F. 300890, *R. G. M. C.*, 4, p. 394.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparation d'une matière colorante sulfurée capable de teindre le coton directement** [*Kalle*] (E. P. 8229, 3 mai 1900, 23 mars 1901). Voy. *R. G. M. C.*, 4 p. 394, B. F. 300771.

Fabrication d'un colorant brun pour coton dérivant du 1-8 dinitronaphtalène [*Meister*] (E. P. 8873, 14 mai 1900, 23 mars 1901). Voy. B. F. 300420 *R. G. M. C.*, 4 p. 394.

Préparation de produits de condensation du paraminophénol et matières colorantes dérivées de ces produits [*Rudolph*] (E. P. 10293 5 juin 1900, 30 mars 1901). Voy. *R. G. M. C.*, 4, p 395. B. F. 300970.

Production d'un colorant noir pour coton [*Actien Gesell.*] (E. P. 7477, 23 avr. 1900, 23 mars 1901). Voy. B. F. 299756, *R. G. M. C.*, 4 p. 395.

Production d'un colorant noir pour coton [*Actien Gesell.*] (E. P. 7332, 20 avr. 1900 16 mars 1901). Voy. B. F. 299755, *R. G. M. C.*, 4 p. 395.

Fabrication d'une mat. color. noire pour le coton [*Actien Gesell.*] (E. P. 7333, 20 avr. 1900, 23 mars 1901). Voy. *R. G. M. C.*, 4 p. 395, B. F. 299532.

Préparation d'une matière colorante bleue contenant du soufre [*Meister*] (E. P. 7261, 19 avr. 1900, 23 mars 1901). Voy. B. F. 299510, *R. G. M.C.*, 4 p. 395.

DIVERS. — **Production d'un colorant bleu au moyen du dinitronaphtalène 1-5** [*Badische*] (E. P. 6053, 31 mars 1900, 16 févr. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, 4 p. 396, B. F. 299061.

Préparation de nouveaux colorants de la série de l'acridine et de nouveaux produits intermédiaires pour la production de ces colorants [*Bayer*] (E. P. 11035, 18 juin 1900, 4 mai 1901). Voy. B. F. 301256, *R. G. M. C.*, 5 p. 24.

Préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène [*Bayer*] (E. P. 7291, 19 avr. 1900, 2 mars 1901). Voy. *R. G. M. C.*, 4 p. 396, add. du 14 avr. 1900 au B. F. 266999.

Perfectionn. à la production de colorants de la série du triphénylméthane [*Bœhringer Sœhne*] (E. P. 23687, 27 déc. 1900, 2 mars 1901). Voy. B. F. 306167, *R. G. M. C.*, 5 p.

Procédé pour la prodution des homologues de l'α-isatine anilide et de l'indigo [*Geigy*] (E. P. 6036, 31 mars 1900, 23 févr. 1901).

On remplace dans l'E. P. 15497[99] (*R. G. M. C.*), la thiocarbanilide par ses homologues les ditolyl et phényltolylcarbamides.

Digitized by Google

L'*o*-diméthylindigo est plus vert et se réduit plus facilement que l'indigo ordinaire.

Le *p*-diméthylindigo a la même nuance que l'ordinaire; il ne se sulfone pas avec l'ac. sulfurique ordinaire ; il faut employer de l'ac. fumant pour obtenir ses dérivés sulfonés.

Préparation d'une pâte d'indigo soluble [*Gebrüder Flick*] (E. P. 2009, 29 janv. 23 mars 1901). Voy. B. F. 307768, *R. G. M. C.*, p. 186.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé pour l'impression de l'indigo, ou de l'indigo et d'autres couleurs. [*Kalle*] (E. P. 9587, 24 mai 1900-27 avril 1901).

On imprime l'indigo avec une grande quantité de soude caustique (sur tissu ordinaire ou préparé au glucose), et vaporise avec de la vapeur surchauffée à une température d'au moins 106°, en ayant soin d'exclure tout air et toute humidité. La température optimum dépend de l'intensité de la nuance. Par exemple pour une nuance correspondant à 30 gr. de sel d'indigo par kilog. de fibre, la meilleure température est de 109-110°; pour 60 gr., elle est de 116-117°. La durée du vaporisage peut varier de 10 minutes à 2 heures. Comme la durée du vaporisage n'est pas limitée, on peut imprimer en même temps d'autres couleurs-vapeur.

Ex :

	Bleu pâle sur blanc.	Bleu moyen sur blanc.
British gum (3.2).....	400 gr.	250 gr.
Sel d'indigo (pâte à 50 %).	50 —	120 —
Soude caustique.....	500 — (40° B.)	550 — (45° B.)
Eau.....	—	80 —
Température vaporisage.	110°	116°
Durée minimum.....	20 min.	40 min.

Bleu pâle et violet sur blanc.

Bleu pâle.	Violet.
400 gr. british gum (3.2).	440 gr. épaississant amidon.
40 — pâte d'indigo (20 %).	200 — gallocyanine (pâte à 20 %).
10 — eau.	100 — huile pour rouge.
550 — soude caustique.	40 — acétate de chrome (14° B.).
	20 — prussiate jaune.
	200 — eau.

On imprime sur tissu huilé et vaporise à 109° pendant 1 h. 1/2.

On peut aussi remplacer une partie de l'épaississant de l'indigo par de l'huile pour rouge d'Andrinople, ce qui fournit une pâte plus fluide.

Amélioration dans la teinture de l'indigo en cuve. [*Meister*] (E. P. 7829, 27 avril 1900-6 avril 1901). Voy. *R.G.M.C.* **4** p. 402, B. F. 299921.

CONGRÈS DES SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES, TECHNIQUES ET SAVANTES

Nous avons annoncé en son temps ce Congrès (*R.G.M.C.*; 1900, p. 409; 1901; p. 160) dont l'initiative appartient à la Société industrielle de Rouen. Ouvert le lundi 19 août, sous la présidence du préfet assisté du maire, de M. Turpin, président de la Société industrielle et de M. Blondel, président du Congrès, il s'est terminé le samedi 24 août. Vingt et une sociétés étaient représentées, et près de deux cents congressistes étaient présents.

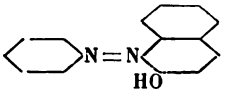
Le Congrès comprenait différentes sections; nous donnerons seulement un résumé très succinct des communications faites à la section de chimie, l'une des plus suivies, nous réservant de publier les mémoires les plus intéressants pour nos lecteurs.

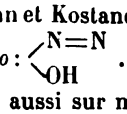
La section de chimie, placée sous la présidence d'honneur de M. Houzeau, le chimiste rouennais bien connu, et de M. Reher, le doyen des chimistes-coloristes normands, fut effectivement présidée successivement par MM. Noelting, directeur de l'École de chimie de Mulhouse, Léon Lefèvre, directeur de la *Revue générale des Matières colorantes*, Depierre, chimiste-coloriste et E. Blondel vice-président de la Société industrielle de Rouen.

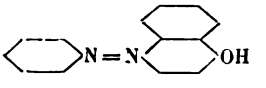
M. Depierre indique le procédé photographique employé par M. Rollfs pour la gravure des rouleaux. Il consiste à appliquer sur une molette en acier enduite de bitume de Judée une pellicule photographique et à exposer à la lumière. On mord ensuite à l'acide nitrique M. Depierre montre à la section des spécimens d'impression obtenus avec des rouleaux gravés de cette façon. Nous y reviendrons.

M. Gravier développe des considérations intéressantes sur les procédés de photogravure applicables à l'impression des tissus.

M. Noelting présente un travail important sur les matières colorantes à mordant. Il résulte des expériences de M. Noelting que, dans cette question délicate de la teinture sur mordants, on ne saurait trop se garder de généraliser ainsi certains colorants azoïques du β-naphtol comme :

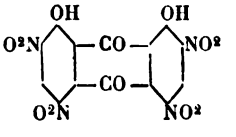


teignant sur mordants, on serait porté à croire en se basant sur les idées de Liebermann et Kostanecki que cela est dû au groupement *ortho* :  . Or, les dérivés de l'α-naphtol teignent aussi sur mordants :



Certains azoïques de résorcine ont également la propriété de tirer sur mordant.

M. Noelting a encore trouvé que la tétranitrochrysazine probablement :



teint très bien les mordants métalliques. Ce fait d'ailleurs n'infirme pas la règle de Liebermann et Kostanecki relative aux 2 H indispensables pour

Digitized by Google

donner le caractère tinctorial aux dérivés de l'anthraquinone; pas plus que le fait des polysulfohydroxyanthraquinones tirant sur laine et sur soie. Nous publierons *in extenso* le mémoire de M. Noelting.

M. Depierre a soulevé une question qui tend à définir ce que, en impression, on doit appeler échantillon ou marchandise :

Dans quelles limites un patron peut-il refuser à son chimiste des échantillons des articles fabriqués, sous prétexte qu'ils sont trop grands et constituent de la marchandise, ayant une valeur vénale ?

Le cas se présente notamment pour des panneaux dont les rapports de couleurs s'étendent sur toute la surface. Il y aurait lieu d'établir, dit M. Depierre, entre patrons et chimistes, un *modus vivendi* équitable qui constituerait pour ainsi dire un code d'usage.

C'est aussi l'avis de la section de chimie ; mais la question étant délicate, il est décidé que les conclusions formulées par M. Depierre seront renvoyées aux Sociétés industrielles, avec prière de donner des avis motivés.

M. Blondel renouvelle devant le congrès les réclamations très justifiées des chimistes non compris par la loi dans la catégorie des professions exemptant de deux années de service militaire. Sans se faire d'illusion sur la possibilité d'obtenir satisfaction, il demande à la section d'émettre un vœu sur cette question.

M. Blondel revient aussi sur la dénaturation de l'acide acétique, question traitée par lui-même dans cette *Revue* (1900, p. 312), et qui n'a pas encore reçu des pouvoirs publics une solution définitive. A la suite d'une discussion approfondie qui montre les inconvénients d'un dénaturant quel qu'il soit, la section émet un vœu contre cette dénaturation.

M. Duchemin entretient la section de la dénaturation de l'alcool par le méthylène acétone; il demande dans l'intérêt des carbonisateurs de bois que le congrès émette un vœu tendant à la conservation du méthylène comme dénaturant de l'alcool, même si on trouvait un meilleur dénaturant.

Cette proposition soulève une vive discussion et après un échange d'explications le vœu de M. Duchemin est repoussé, et la section adopte deux vœux présentés par M. Blondel.

M. Gall montre les progrès réalisés dans la fabrication des peroxydes et dans leur emploi; actuellement, ils peuvent remplacer l'eau oxygénée dans tous ses emplois et ils offrent de sérieux avantages sur le prix de transport et les facilités plus grandes de conservation. Nous reviendrons sur cette question.

M. Mueller fait connaître qu'il a obtenu des teintes orangées sur soie, à froid, avec le diazo de paranitraniline. Il explique ce fait par une combinaison du diazo avec la fibroïne.

M. Schell dans une longue communication montre l'état actuel de nos connaissances en ce qui concerne les relations entre les formules chimiques des corps et leurs propriétés tinctoriales.

Il dépose aussi un mémoire sur la théorie de la teinture.

Diverses autres communications ont été faites par *M. Gravier Delamothe-Courtonne* elles sortent de notre cadre.

***

Les vœux de la section de chimie ont été transmis au congrès qui les a adoptés dans sa réunion plénière de clôture. Ce sont, outre celui relatif au service militaire :

Acide acétique. — Le congrès, considérant que l'acide acétique du commerce, ou mieux l'acide pirolignéux rectifié employé pour la teinture et l'impression des tissus, sous des formes aussi variées que complexes ne saurait supporter sans inconvénients l'introduction de sels métalliques ou de matières odorantes sans porter aux produits fabriqués un grave préjudice, émet le vœu que M. le ministre des finances maintienne dans les ateliers qui en font usage l'exercice utile à la sauvegarde des intérêts du Trésor; prenne contre les fraudeurs, s'il s'en trouvait, les mesures les plus rigoureuses, mais n'impose pas aux industriels une dénaturation qui gênerait considérablement leur travail et porterait un grave préjudice à la vente des articles de leur fabrication.

Alcool méthylique. — Le congrès, considérant que l'interdiction faite aux carbonisateurs de bois de préparer l'alcool méthylique pur cause un grave préjudice aux industries qui pour employer cet alcool sont obligés de l'importer de l'étranger en acquittant les mêmes droits que pour l'alcool éthylique, émet le vœu que cette interdiction soit rapportée comme marquant un pas rétrogradé dans les progrès industriels.

Alcool dénaturé. — Le congrès, émet le vœu que la dose de méthylène acétone soit abaissée à une teneur rigoureusement indispensable, qui n'ait pas l'inconvénient d'augmenter la valeur du produit initial c'est-à-dire de l'alcool éthylique, dans des proportions de plus d'un tiers et en restreignent forcément l'emploi.

***

Outre les travaux des sections, le congrès a fait une série de visites industrielles des plus intéressantes. Partout les congressistes ont reçu le meilleur accueil, et véritablement ils conserveront un excellent souvenir de la franchise et de la cordialité des réceptions faites en leur honneur, tant à la Préfecture qu'à la Mairie que chez les industriels :

MM. Deutsch, où les congressistes ont été très bien reçus par l'aimable directeur, M. Étienne et Mme Étienne, qui se sont prodigués envers leurs hôtes ; la Société des glacières de Normandie dont l'administrateur, M. Paterson, a offert à ses visiteurs du champagne frappé à 15° C., avec l'excellente glace hygiénique fabriquée par cette société ; M. E. Blondel, teinturier sur écheveaux, chez lequel les congressistes, après la visite de l'usine, ont reçu de Mme et de Mlle Blondel, le plus empressé et le plus gracieux accueil.

M. Besselièvre, dont la belle fabrique d'impression a vivement intéressé les visiteurs, qui avaient été reçus par M. Besselièvre, entouré de ses collaborateurs dont certains sont attachés à la maison depuis quarante-cinq ans, et ont servi trois générations de patrons.

N'oublions pas d'autres visites moins en rapport avec nos occupations, comme la filature et le tissage de M. Lemarchand; la filature de M. Lavoisier; les établissements Malétra, la concasserie de charbons de M. Depeaux; la visite du port sur le bateau de la Chambre de Commerce, mis gracieusement à la disposition des congressistes.

Un banquet final, sous la présidence du Préfet, a donné lieu à de nombreux toasts; puis chacun s'est séparé enchanté des bonnes journées passées ensemble, et en se donant rendez-vous au prochain congrès.

L. L.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

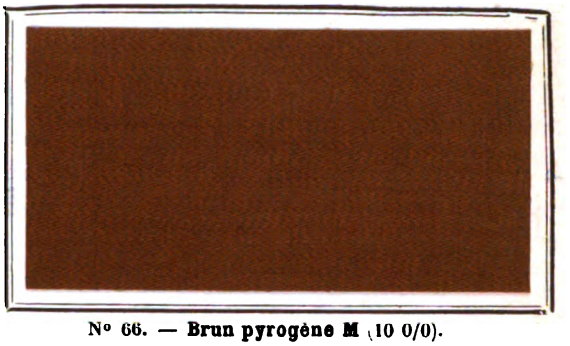
N° 57 Tome V. 1er Septembre 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IX.

COULEURS PYROGÈNES

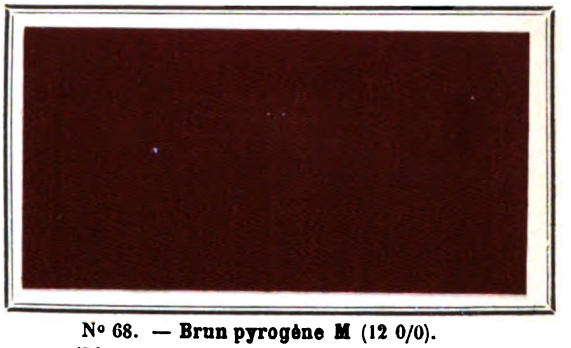
Société pour l'industrie chimique à Bâle (Suisse) et Saint-Fons (France).

N° 65. — **Brun pyrogène 5 G** (10 0/0).

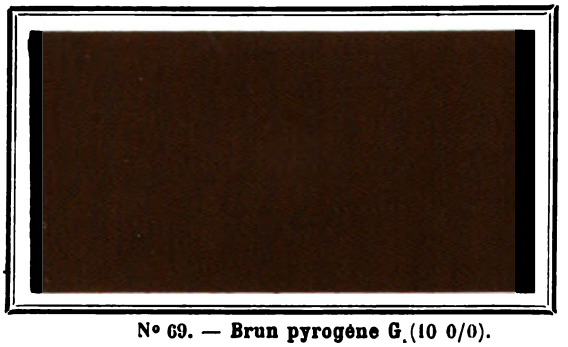


N° 66. — **Brun pyrogène M** (10 0/0).

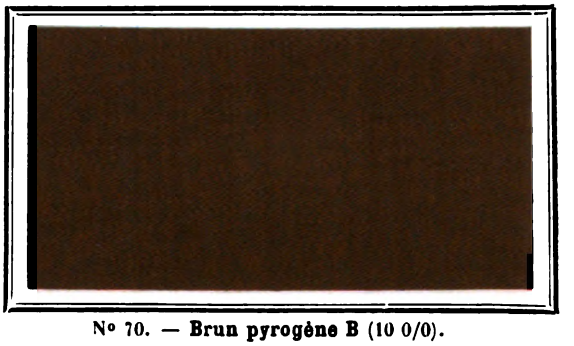
N° 67. — **Brun pyrogène 5 G** (12 0/0).
(Diazoté et développé avec résorcine).



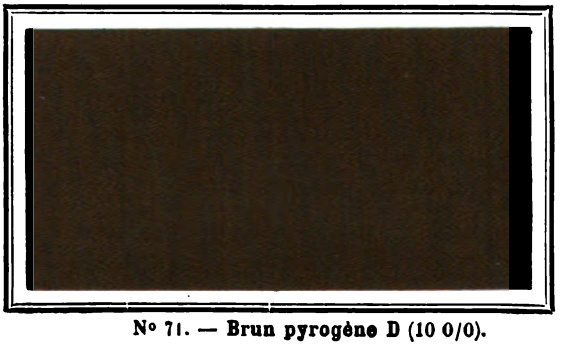
N° 68. — **Brun pyrogène M** (12 0/0).
(Diazoté et développé avec β-naphtol).



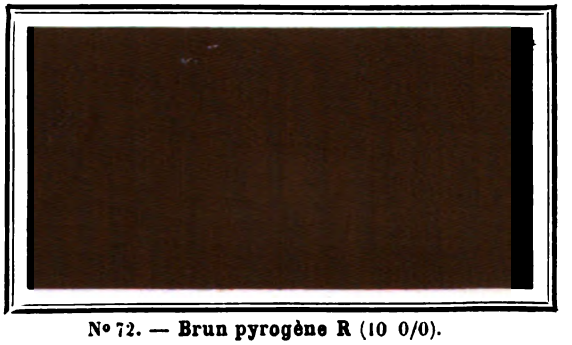
N° 69. — **Brun pyrogène G** (10 0/0).



N° 70. — **Brun pyrogène B** (10 0/0).



N° 71. — **Brun pyrogène D** (10 0/0).



N° 72. — **Brun pyrogène R** (10 0/0).

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

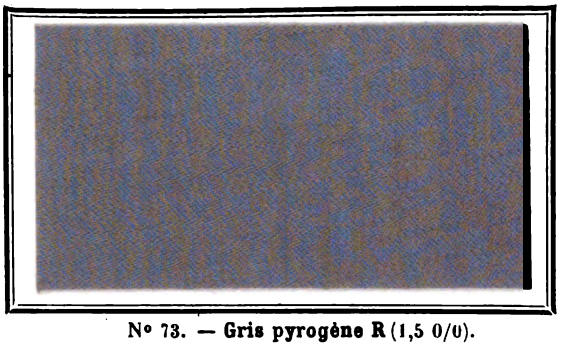
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 57 Tome V 1er Septembre 1901

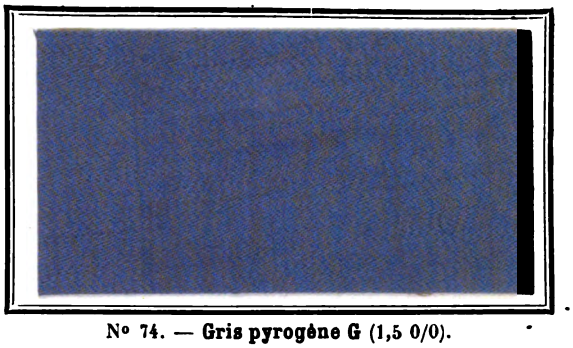
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° X.

COULEURS PYROGÈNES

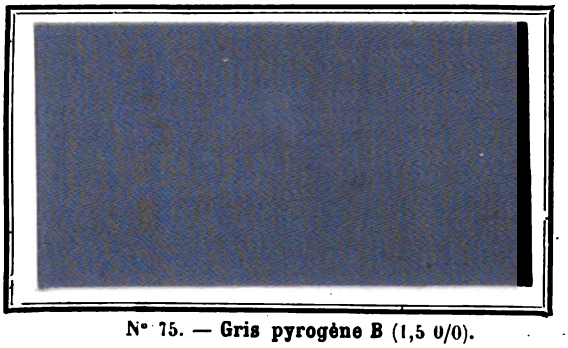
Société pour l'industrie chimique à Bâle (Suisse) et Saint-Fons (France).



N° 73. — **Gris pyrogène R** (1,5 0/0).



N° 74. — **Gris pyrogène G** (1,5 0/0).

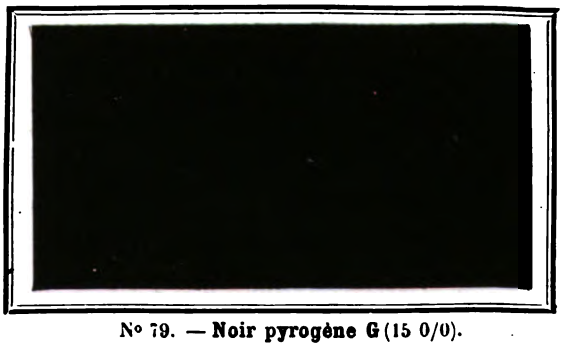


N° 75. — **Gris pyrogène B** (1,5 0/0).

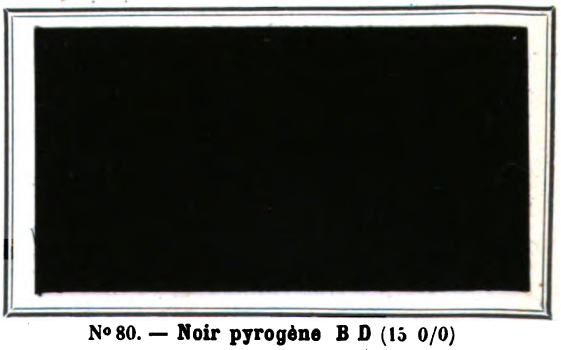
N° 76. — **Bleu direct pyrogène** (5 0/0).

N° 77. — **Bleu pyrogène R** (10 0/0).

N° 78. — **Noir pyrogène B** (15 0/0).



N° 79. — **Noir pyrogène G** (15 0/0).



N° 80. — **Noir pyrogène B D** (15 0/0)

Digitized by Google

Digitized by Google

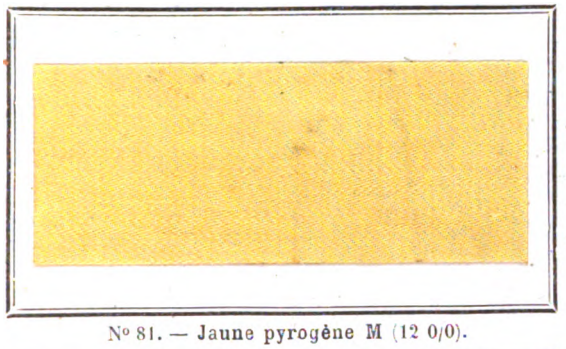
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 57. Tome V. 1er Septembre 1901.

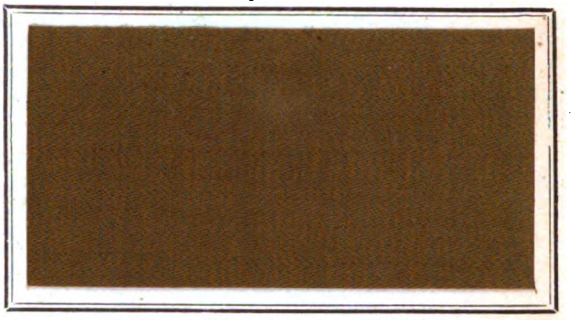
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XI.

COULEURS PYROGÈNES

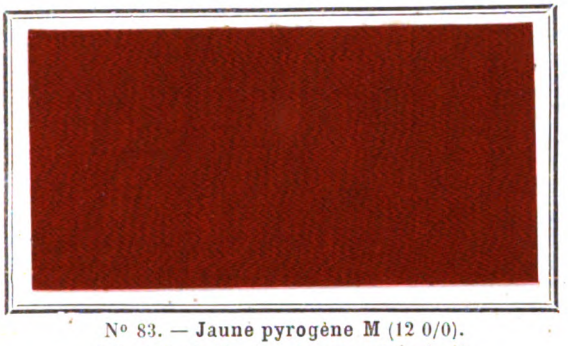
Société pour l'industrie chimique à Bâle (Suisse) et Saint-Fons France).



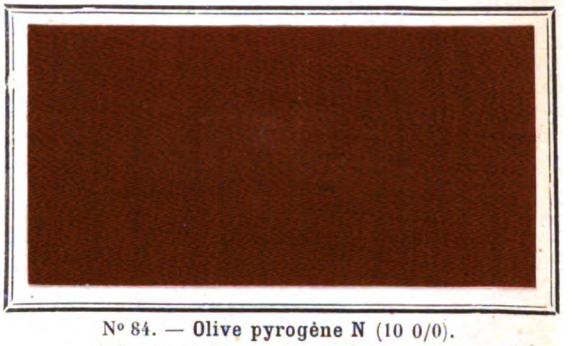
N° 81. — Jaune pyrogène M (12 0/0).



N° 82. — Olive pyrogène N (10 0/0).

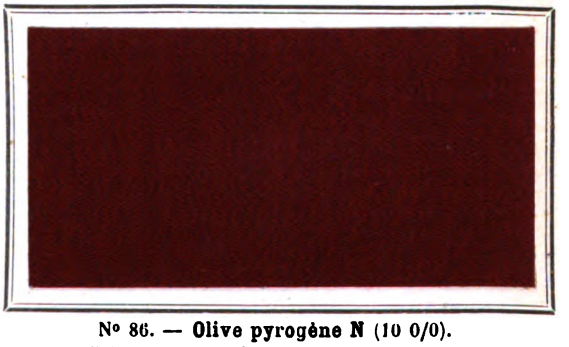


N° 83. — Jaune pyrogène M (12 0/0).
(Diazoté et développé avec résorcine.)

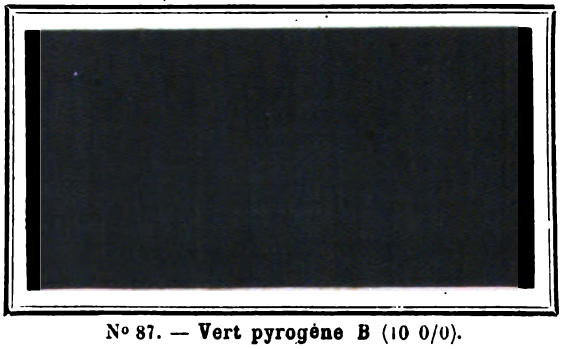


N° 84. — Olive pyrogène N (10 0/0).
(Diazoté et développé avec résorcine.)

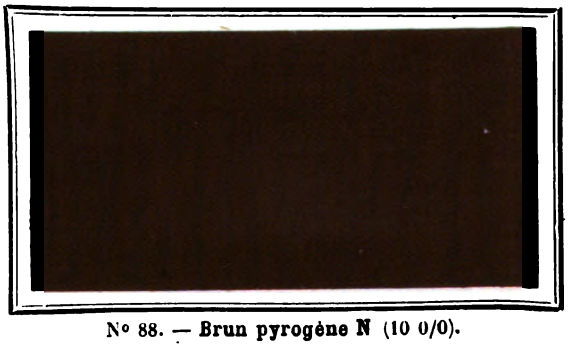
N° 85. — Jaune pyrogène M (12 0/0).
(Diazoté et développé avec β-naphtol.)



N° 86. — Olive pyrogène N (10 0/0).
(Diazoté et développé avec β-naphtol.)



N° 87. — Vert pyrogène B (10 0/0).



N° 88. — Brun pyrogène N (10 0/0).

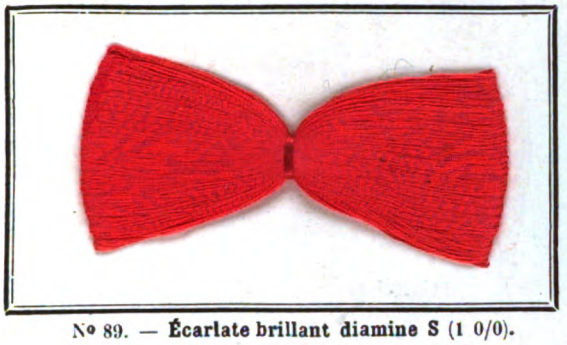
Digitized by Google

Digitized by Google

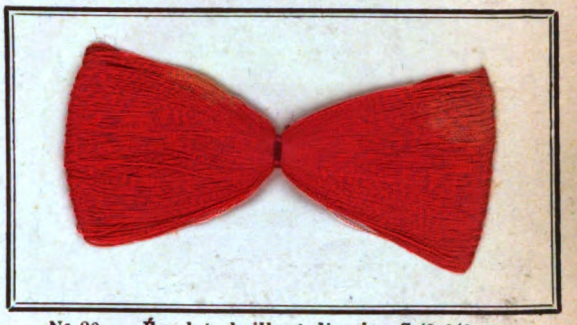
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 57. TOME V. 1er Octobre 1901.

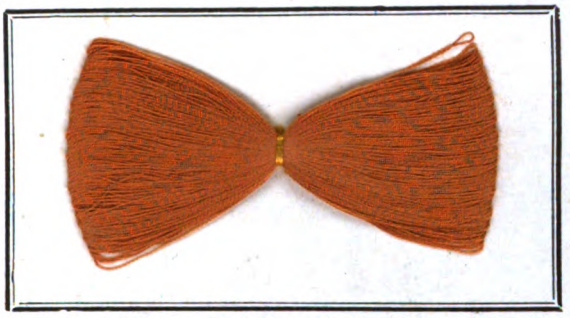
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XII.



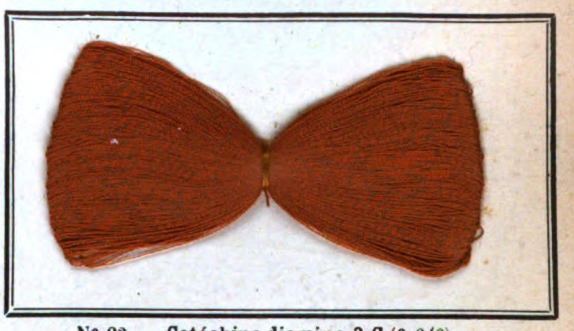
N° 89. — Écarlate brillant diamine S (1 0/0).



N° 90. — Écarlate brillant diamine S (3 0/0).

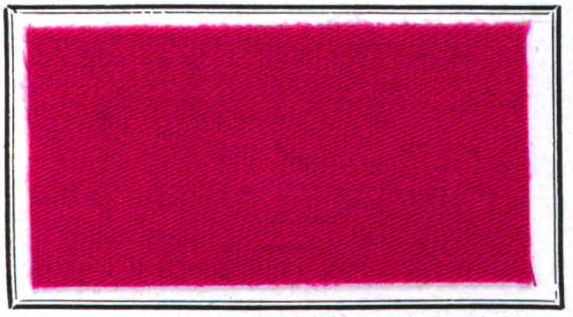


N°91. — Catéchine diamine 3 G (1 0/0).



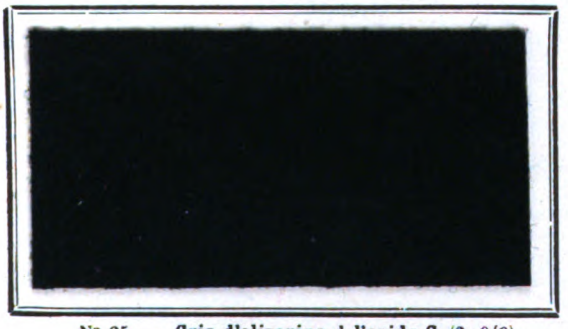
N° 92. — Catéchine diamine 3 G (3 0/0).

(*Cassella et Manufacture lyonnaise.*)



N° 93. — Fuchsine à l'acide solide G concentré (1 0/0).

N° 94. — Gris d'alizarine à l'acide G (2 0/0).



N° 95. — Gris d'alizarine à l'acide G (2 0/0). passé en bichromate.

N° 96. — Bleu noir d'alizarine à l'acide R (2 0/0).

(*Farbwerke vorm. Meister Lucius et Bruning.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année | N° 58. — Tome V | 1er octobre 1901

PROGRÈS RÉCENTS DANS L'IMPRESSION DES TISSUS

Par MM. A. SANSONE et Dr L. CABERTI.

(3e article.)

ÉPAISSISSANTS

Nous avons à signaler bien plus de nouveau dans cette branche de l'industrie de l'impression; c'est en effet un des côtés les moins étudiés et ce n'est que dans les derniers temps que l'attention des chimistes s'est portée vers la préparation de ces matériaux si importants, et dont seulement les coloristes connaissent l'influence énorme qu'ils peuvent avoir dans l'art des toiles imprimées. Une des tentatives qui furent faites dans cette voie, c'est la solubilisation des *gommes naturelles* dites insolubles et l'application de certains dérivés des lichens ou des algues à la fabrication d'épaississants et de pâtes pour apprêt; les résultats, surtout pour cette dernière, ne furent pas trop encourageants (1). L'étude, au contraire, des farines de *Salep*, a conduit, paraît-il, à la préparation d'épaississants dont on dit le plus grand bien et qui paraissent réunir à des qualités vraiment notables, l'avantage d'un grand bon marché. Le Dr Charles Gassmann, auquel sont dues ces recherches, a lancé dans le commerce une variété de ces dérivés qu'il appelle *épaississant* ou *gomme C*; la maison G. Haas, aussi de Mulhouse, a presque en même temps mis sur le marché ses *salepides* dans diverses marques, G, GH22, GHO, et H, qui semblent être la même chose que la gomme C du Dr Gassmann; et comme pour ce dernier produit, ce chimiste a publié un article dans la *Färber-Zeitung*, (1899, p. 97), nous allons donner quelques détails sur sa qualité et sur ses propriétés. La gomme C présente les avantages suivants : elle se dissout très facilement, en la chauffant en présence d'eau dans la proportion de 5-10 % (ce qui constitue le maximum de concentration), elle donne des solutions sirupeuses qui remplacent parfaitement les solutions de british gum, de gomme arabique, de fécule, de dextrine, d'adragante, dans toutes leurs applications, soit dans l'impression au rouleau, à la planche, etc., soit dans les apprêts; elle s'enlève très facilement de la fibre et ne la durcit pas; les impressions obtenues avec elle sont aussi nettes que celles obtenues avec les meilleures qualités de gommes Sénégal; la gomme C épaissit les couleurs neutres, soit acides, soit alcalines, avec ou sans mordant métallique ou tannin, sans les coaguler, ni les durcir; elle peut être mélangée avec n'importe quel autre épaississant auquel elle communique ses qualités, surtout à cause de son pouvoir liant; en outre le prix de revient de la gomme C est notablement inférieur à celui de tout autre épaississant. Comme on le voit, ce produit a une grande importance pour l'impression des tissus, et si toutes ses qualités sont confirmées par la pratique, il n'y a pas doute qu'il ne remplace, avec une sensible économie, bon nombre des produits actuellement employés. Pour plus de détails, concernant surtout le côté économique, nous renvoyons à l'article du Dr Gassmann.

(1) Voy. à ce sujet, entre autre, *R. G. M. C.*, 1898, p. 156.

MORDANTS ET LEURS FIXATIONS

La production de nouveautés n'a pas été grande non plus dans cette branche. Nous n'avons à mentionner que des modifications de quelques-uns des vieux procédés de mordançage; ainsi la Badische a tout récemment proposé la modification suivante à l'emploi du bisulfite de chrome, dont l'application à l'impression du coton a assurément une certaine importance. On sait que jusqu'ici ce mordant s'employait, en foulardant le tissu, en le séchant, en le vaporisant au Mather-Platt, puis en passant dans un bain alcalin de

Digitized by Google

carbonate de soude; la fixation, commencée dans le vaporisage par formation de sels basiques, était complétée dans le bain alcalin; les désavantages résultant de cette méthode d'opérer étaient les suivants : outre la dépense occasionnée par le séchage et le vaporisage, la fibre était toujours un peu attaquée par l'acide sulfureux et surtout par le sulfurique dérivant de l'oxydation du premier; en outre, la fixation de l'oxyde de chrome était souvent très irrégulière. Le nouveau procédé breveté de la Badische (B. F. 283477) évite tous ces inconvénients et permet de travailler avec des solutions relativement très étendues de bisulfite et donne un très bon rendement, tout en assurant une précipitation régulière du mordant. Le procédé est le suivant : on trempe la fibre dans le mordant à 10° B, pendant quelques heures, autant que possible pendant la nuit; on essore, et, sans sécher, on passe, pendant quinze à vingt minutes dans un bain contenant 3 gr. de soude calcinée par litre et à la température de 60° environ, on lave de nouveau, on essore et on passe dans une solution de sulforicinate à 100 gr. par lit.; on sèche.

Un autre procédé de mordançage du coton par un nouveau système, est celui proposé par M. de Niederhauser, qui consiste à précipiter l'oxyde d'alumine ou de chrome en soumettant la fibre trempée dans les solutions salines correspondantes à l'action de l'acide carbonique gazeux. Nous ne savons pas si cette modification de l'ancienne manière est assez justifiée, ni si les résultats qu'on en obtient sont satisfaisants.

Comme nouveaux mordants, la maison Boehringer et Sohn a proposé le *lactate d'antimoine*, comme substitut du tartre émétique et de tous les sels d'antimoine employés jusqu'ici; les avantages que la nouvelle préparation présenterait, seraient une grande facilité de solution et une quantité d'oxyde d'antimoine fixée sur la fibre, considérablement plus forte qu'avec tout autre moyen.

La lignorosine paraît avoir peu d'importance pour le coton; le nouveau moyen de fixation ou mieux de réduction découvert par M. Seidel dans les lessives sulfitiques des fabriques de cellulose et appliqué au mordançage de la laine en substitution du tartre, de l'acide oxalique, etc., paraît avoir donné des résultats excellents. La seule application qu'on en a proposée pour le coton est, jusqu'ici, celle de la réduction de l'indigo dans les cuves de teinture mais, pour le moment, les essais relatifs sont encore si peu nombreux, ou au moins on en a publié si peu, qu'il serait malaisé de prévoir quel sera le sort de ce nouveau procédé.

FIXATION DES COULEURS

Ici aussi on ne peut pas dire que les progrès réalisés dans les derniers temps soient vraiment importants; nous nous bornerons en conséquence à passer en revue ce qu'on a fait de plus remarquable dans cette branche.

L'innovation que nous croyons la plus importante et destinée à un certain succès est sans doute la fixation des couleurs plastiques par le moyen de solutions de gélatine coagulée au moyen de la formaldéhyde; c'est un procédé dont il serait peut-être difficile d'établir la paternité, mais qui, dans sa simplicité, pourra probablement un jour acquérir de l'importance, non seulement pour les couleurs plastiques. Tel, qu'il est exploité dans ce moment, ce procédé consiste dans l'impression d'un mélange de matière colorante plastique, comme jaune de chrome, vert Guignet, etc., ou bien de laques préparées, de solution de gélatine (colle animale), et de composé ammoniacal de la formaldéhyde; on sait que ce dernier ne joue pas vis à vis de la gélatine son rôle de coagulant, si la chaleur ou bien l'action de la vapeur d'eau ne l'a pas dissocié en ammoniaque et formaldéhyde; il est donc facile de prévoir que les couleurs ainsi préparées, une fois qu'elles seront soumises à l'action de la vapeur d'eau, se trouveront, par ce fait même, bien solidement fixées sur la fibre, puisqu'on sait que le composé qui prend naissance de la colle, sous l'action de la formaldéhyde, est presque absolument insoluble dans l'eau bouillante et dans les solutions de savon. Une autre manière de profiter de ce phénomène de coagulation, consiste à imprimer des couleurs composées simplement de colle et de la matière colorante, puis, à passer le tissu imprimé soit dans une solution chaude de formaldéhyde, soit dans une chambre remplie de vapeurs de formaldéhyde et de vapeur d'eau, dans laquelle on le fait séjourner le temps nécessaire pour que la fixation ait lieu. Ces deux systèmes ont reçu de nombreuses applications, en Alsace, en Angleterre et en Allemagne avec des résultats pleinement satisfaisants, si l'on en croit ce qu'on a publié à ce sujet, et il n'est point impossible que le procédé trouve dans l'avenir nombres d'autres applications. Relativement aux quantités de composé ammoniacal de formaldéhyde à employer pour les couleurs d'impression, il paraît qu'une très petite quantité soit suffisante pour la parfaite coagulation de la gélatine; l'auteur de ces lignes ayant eu occasion d'expérimenter la méthode en question a trouvé que 10 — 12 c. c. de solution ammoniacale de formaldéhyde (préparée en mélangeant un volume de formaldéhyde 40 % à un volume de solution d'ammoniaque du commerce) par litre de couleur, suffisait à assurer au vaporisage dans le Mather-Platt la fixation du pigment employé. Quant aux données relatives à l'emploi de la formaldéhyde en solution où à l'état de vapeur, nous n'avons pas de données positives à communiquer; il résulterait toutefois d'une note de M. Kay, que dans le cas de l'application

Digitized by Google

des vapeurs, une très petite quantité de formaldéhyde soit nécessaire pour atteindre le but (1).

Une nouvelle méthode, imaginée par le Dr Gassmann, pour la fixation de certaines couleurs insolubles dans l'eau, repose sur l'observation que nombre de ces matières colorantes, qu'il faut transformer en acides sulfoniques correspondants, sont, par contre solubles dans les phénols, les crésols ou certains de leurs éthers, ou bien encore dans quelque amine aromatique, par exemple l'aniline, la toluidine, etc. Il suffit donc d'après le brevet pris (2) par le Dr Gassmann et la société des usines chimiques du Rhône, d'ajouter aux couleurs d'impression préparées avec des indulines, nigrosines, etc., une quantité suffisante de phénol, crésol, ou d'une amine aromatique et de vaporiser pour obtenir une bonne fixation de ces matières colorantes sur la fibre. Un article très intéressant et accompagné d'échantillons a été publié sur ce sujet dans le *Moniteur Scientifique* du mois de novembre 1898, par le Dr Bernard, et nous y renvoyons quiconque voudra avoir des renseignements plus étendus sur cette application, qui, toutefois, nè paraît pas s'être répandue.

Il faut encore mentionner que tout récemment, dans un brevet pris par MM. Geigy, on a préconisé l'emploi de la formaldéhyde pour rendre plus résistantes au lavage les colorations obtenues au moyen des couleurs substantives. La méthode consiste à traiter avec une solution d'aldéhyde formique, les filés ou les tissus après teinture avec les susdites substances colorantes; si les résultats correspondent ou non à ce qu'on promet, c'est une question à laquelle nous ne saurions répondre.

Nous ne voulons pas terminer ce paragraphe, sans mentionner les essais exécutés par M. Flintoff, en vue de mieux étudier la fixation de couleurs basiques et d'y introduire quelques perfectionnements ou tout au moins quelques modifications.

La méthode couramment employée aujourd'hui pour la fixation des couleurs basiques dans l'impression, est celle d'imprimer un mélange de matière colorante dissoute dans l'acide acétique, de tannin et d'épaississant, de vaporiser et de fixer en passant dans un bain de sel d'antimoine. Le but que se proposait M. Flintoff était de trouver un agent de fixation moins coûteux que l'oxyde d'antimoine; il essaya plusieurs sels métalliques et trouva que celui dont l'effet égalait celui de l'oxyde d'antimoine était l'oxalate d'alumine; en effet, les couleurs basiques fixées par ce moyen possédaient en général une bonne solidité et la même vivacité que si elles étaient fixées par l'oxyde d'antimoine; ayant dans la suite essayé de produire la fixation des colorants basiques dans le vaporisage même, et sans passage dans le sel d'antimoine, M. Flintoff y est parvenu, en ajoutant à la couleur d'impression, de l'hydrate d'alumine et de l'acide tartrique; au vaporisage, l'alumine se dissout dans l'acide et réagit sur la laque colorée; malheureusement la réaction s'accomplit lentement au sein de la couleur même, et la méthode ne peut, par conséquent, pas avoir d'application; la même méthode appliquée à l'oxyde d'antimoine hydraté (pâte), aurait donné de meilleurs résultats, l'oxyde d'antimoine n'étant pas soluble à froid dans les acides organiques ordinairement employés dans l'impression; il est donc possible que la méthode imaginée par M. Flintoff puisse un jour avoir une sérieuse application, et c'est pour cela que nous avons cru devoir la mentionner ici. Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à la *R. G. M. C.*, 1899, p. 59.

Un mot encore, avant de clore cette revue des innovations introduites dans les moyens de fixation des couleurs dans l'impression; quoiqu'il ne s'agisse pas d'un véritable nouvel agent de fixation, nous croyons ne pas devoir passer sans la mentionner l'application de la *viscose*. On sait que sous ce nom on entend la solution de la cellulose alcaline dans le sulfure de carbone, récemment découverte par Cross et Bevan, les deux chimistes anglais, dont les remarquables travaux sur la cellulose ont été si justement appréciés et ont conduit à des applications tout à fait imprévues. La viscose est, comme le dit son nom, une solution très épaisse et visqueuse de cellulose-thiosulfocarbonate de sodium de la constitution de laquelle nous n'avons pas à parler ici, nous renvoyons les lecteurs au travail original, et à la note publiée par M. L. Lefèvre sur l'argument (1). Le phénomène intéressant auquel donne lieu cette solution et sur lequel est basé son emploi, en général, est le suivant : si on abandonne à elle-même cette solution, elle se coagule lentement, par dissociation, en reproduisant la cellulose ordinaire insoluble, mais dans un état physique profondément modifié, c'est-à-dire que, de fibreuse, elle est devenue continue, homogène; si, au lieu de laisser cette décomposition se faire spontanément, on chauffe la solution de viscose à 70-80°, la coagulation se fait très rapidement et on obtient presque instantanément un dépôt de cellulose insoluble. Le même fait se produit, si, au lieu de chauffer, on fait agir sur la viscose, des acides, des sels acides, les sulfites, des oxydes métalliques, etc.; c'est sur l'ensemble de ces propriétés que se base l'emploi de la viscose dans une foule de cas; on peut en effet se servir de la viscose pour apprêter les tissus, pour y fixer par impression des couleurs minérales ou obtenir des effets, tout particuliers, imperméabiliser les tissus, imiter le cuir par un procédé spécial (pegamoïd), pour coller les papiers, etc.

Dans l'impression, l'application la plus intéressante est celle de l'obtention des articles imi-

(1) *R. G. M. C.*, 1899, p. 261.
(2) D. P. 99756.

(1) *R. G. M. C.*, 1898, p 49.

Digitized by Google

tant les *brochés* : on imprime dans ce but une solution de viscose, additionnée de caolin pur ou bien mélangé à de petites quantités de matières colorantes basiques, pour en modifier la nuance ; et c'est surtout sur tissus mercerisés que le contraste entre le brillant du fond et le mat du dessin imprimé donne les plus jolis effets. C'est, toutefois, un article qui n'a pas acquis grande importance, et qui est du reste d'une exécution assez difficile. Il se peut cependant que ce nouvel agent de fixation trouve d'autres applications.

COULEURS NITROSO

Sous ce nom, on a introduit depuis peu de temps, des couleurs directement formées sur la fibre, mais comme nous avons déjà dit, il ne s'agit point de matières colorantes nouvelles, mais simplement d'une méthode très ingénieuse mise à point par les Farbwerke Höchst, destinée à produire directement sur le tissu les bleus depuis assez longtemps connus sous le nom de bleus de Meldola ou bleus solides pour coton. Cette matière colorante découverte en 1879 par Meldola, est obtenue en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur le β-napthol; il en résulte un bleu basique qui, fixé sur coton au moyen du tannin et de l'émétique, donne des nuances bleu-violacé très foncées et assez solides; ce produit lancé il y a plusieurs années sous différents noms, fut assez employé même dans l'impression des tissus, pour de gros bleus, qu'on nuançait par le bleu et le violet méthyle, mais après quelque temps son usage se limita beaucoup, pour tomber enfin tout à fait, au moins dans l'impression. Ce n'est que bien plus tard, en 1898, que les Farbwerke Hoechst, préoccupés évidemment du manque de succès du bleu de dianisidine, sur lequel on avait fondé tant d'espérances, et de la nécessité de trouver un procédé qui puisse lui être substitué et prendre place parmi les autres couleurs développées sur fibre, après de longues études, lancèrent le nouveau procédé, dont le succès fut vraiment brillant, ce qui est dû, en partie, au besoin qu'on sentait de pouvoir produire un bleu solide, bon marché et par une méthode analogue à celle des couleurs naphtol-azoïques, en partie, à l'ingéniosité et à la simplicité relative du procédé en lui-même, et surtout au fait qu'il permet une très belle et très simple imitation de l'article bleu indigo rongé; cette application spéciale est analogue au procédé Prud'homme, et nous en parlerons avec plus des détails plus loin.

Les produits employés par les Farbwerke pour la mise en œuvre de leur procédé ne se limitent pas seulement à la nitrosodiméthylaniline et au β-naphtol nécessaires pour la production du bleu de Meldola, qui fut le point de départ de la chose, mais comprennent plusieurs autres bases ainsi que d'autres composés phénoliques; ainsi on peut employer la nitrosodiéthylaniline, la nitrosoéthylorthotoluidine, la diméthylaniline, la diéthylaniline, l'éthylorthotoluidine, l'éthylbenzylaniline, etc., et la dioxynaphtaline 2-7 la résorcine, etc.

Le procédé, tel qu'il fut lancé par les Farbwerke, comprenait la méthode par foulardage et la méthode par impression, laquelle se subdivisait en impression sur fond de soude et impression sur fond de naphtol. Il nous serait impossible de reporter ici toutes les recettes que les Farbwerke ont successivement conseillées pour la production de leurs bleu nitroso ; il nous suffira de suivre la marche accomplie par les deux méthodes (foulardage et impression) dans leurs perfectionnements et donner enfin les indications qui ont aujourd'hui le plus d'applications ; pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur aux publications très étendues, que les Farbwerke ont consacrées à leur œuvre.

Aux débuts les bleus indiqués par les Farbwerke étaient : le bleu MDS de nitrosodiméthylaniline et dioxynaphtaline, le bleu ADS de nitrosodiéthylaniline et dioxynaphtaline, ATDS de nitrosoéthylorthotoluidine et dioxynaphtaline, BDS de nitrosoéthylbenzylaniline et dioxynaphtaline, MN de nitrosodiméthylaniline et naphtol, ADN de nitrosoéthylaniline, naphtol et dioxynaphtaline, MDN de nitrosodiméthylaniline, naphtol et dioxynaphtaline, BDN de nitrosoéthylbenzylaniline, naphtol et dioxynaphtaline ; tous ces bleus étaient indiqués pour l'impression ; pour le foulardage on préconisait presque autant de recettes correspondantes ; comme on voit, il n'était point facile de choisir, ou au moins la chose demandait, pour être faite en toute conscience, un très long travail d'essai; d'autre part la composition des couleurs d'impression alors employées demandait de grandes quantités d'acide oxalique, ce qui rendait absolument indispensable la préparation du tissu avec un bain de soude, pour éviter l'affaiblissement de la fibre pendant le vaporisage ; c'était là une condition qui limitait l'emploi de ces bleus à la production des simples fonds bleus sans enluminures. Les Farbwerke se rendirent évidemment bien compte de ces difficultés et commencèrent bientôt à s'occuper de réduire le nombre de ces combinaisons et de simplifier la marche de l'opération ; à l'heure actuelle (il ne s'agit pas ici de faire l'histoire de différentes tentatives, mais de noter ce qu'il y a de vraiment acquis dans les progrès de l'impression), le procédé est principalement basé sur l'emploi du bleu de nitroso MR, c'est-à-dire celui obtenu par la condensation de la résorcine avec la nitrosodiméthylaniline. L'avantage que ce bleu présente sur les autres précédemment indiqués, c'est qu'on peut remplacer dans sa préparation l'acide chlorhydrique par le mélange acétique-oxalique ou acétique-tartrique (l'acide acétique seul ne suffit pas), ce qui permet d'éviter la préparation en soude, qui était un des désavantages inhérents au système. La composition de la couleur d'impression

Digitized by Google

peut être faite d'après l'une ou l'autre des deux recettes suivantes :

Bleu nitro MR. I.

6 k. épaississant amidon acide.
200 gr. glycérine.
150 — nitroso-base M (nitrosidimethylaniline base).
1 200 — acide acétique tiède.
200 — résorcine.
1 000 — eau.
80 — acide oxalique.
610 — eau.
600 — solution acétique de tannin 1/1.

Bleu de nitroso MR. II.

6 k. épaississant amidon acide.
200 gr. glycérine.
150 — nitrosobase M.
1 200 — acide acétique.
200 — résorcine.
1 000 — eau.
60 — acide oxalique.
370 — eau.
70 — acide chlorhydrique 22° B.
600 — solution acétique de tannin 1/1.

Ajouter au moment de l'emploi :

70 — acétate de soude.
100 — eau.

La formule II donne un bleu un peu plus vif, car il est à remarquer que l'emploi des deux acides organiques ternit un peu la nuance; d'autre part, comme la couleur dans laquelle l'acide chlorydrique a été saturé se conserve moins bien, il est nécessaire de n'ajouter l'acétate de soude qu'au moment de l'emploi et de préparer la couleur finie seulement au fur et à mesure des besoins.

Les précautions à prendre dans l'impression de ce genre sont les suivantes :

1° Les couleurs d'impression doivent être fraîches autant que possible.

2° Les rouleaux d'impression doivent être gravés le plus profondément possible.

3° Se servir à l'impression de châssis en bois.

4° Éviter que les couleurs d'impression restent adhérentes aux rouleaux; cela les ferait devenir noirs et en même temps décomposerait en partie la couleur.

5° La marchandise ne doit pas rester sur les plaques chaudes pendant le séchage.

6° Le vaporisage au mather-platt doit être fait à la température la plus haute possible (98-100°) pendant au moins trois minutes. Un vaporisage plus bref ne développerait pas suffisamment la couleur.

7° Il faut éviter soigneusement les plis de la marchandise pendant le séchage, car tout pli serait marqué par une différence de nuance.

Comme nous avons dit, l'application la plus importante qu'on a fait de ce procédé, est l'imitation de l'article indigo rongé, imitation dans laquelle on a réussi à produire de très jolis effets. Le procédé suivi dans ce cas est celui de l'imprégnation du tissu avec un bain préparé à peu de chose près comme pour les couleurs d'impression, l'impression avec des réserves blanches ou colorées, le vaporisage, etc. Voici les indications relatives :

Bain de foulardage I.

150 gr. nitrosobase M.
1 200 — acide acétique.
1 000 — adragante 60/1000.
1 000 — eau.
80 — acide oxalique.
1 000 — eau.
200 — glycérine.
200 — résorcine.
1 500 — eau.
600 — solution acétique de tannin 1/1.

Bain de foulardage II.

A.

150 gr. nitrosobase M.
900 — acide acétique 8° B.
200 — glycérine.
7 050 — eau.
50 — acide oxalique.
870 c.c. acide chlorhydrique 21° B. 1/10.
9 lit.

B.

200 gr. résorcine.
250 — eau.
300 — tannin.
300 — acide acétique 8° B.
100 — acétate de soude.
1 lit.

Au moment de l'emploi, mélanger 9 lit. de A avec 1 lit. de B.

La séparation du bain de foulardage en deux parties, est nécessaire si l'on veut obtenir des solutions limpides et stables. Pour améliorer la nuance du bleu on peut ajouter du persulfate d'ammoniaque, en proportion de 3 gr. par lit.

La température du séchage doit être assez basse pour que la couleur ne se développe point à l'étuve; cela se reconnaît à la couleur du tissu, qui doit être franchement jaune et non verdâtre.

L'impression du tissu préparé doit être faite au plus tard le jour suivant, autrement on obtient des résultats moins bons.

Comme réserves, on peut employer, soit des réducteurs tels que le sel d'étain, soit les sulfites; ces derniers, donnent les meilleurs résultats. Comme exemples de réserves au sulfite, nous donnons ici quelques indications :

Réserve blanche KS.

300 gr. british gum.
650 — sulfite de potasse 45° B.
50 — glycérine.

Réserve blanche CaS.

200 gr. british gum.
80 — eau.
250 — sulfite de potasse 45° B.
450 — sulfite de chaux en pâte.
20 — huile de ricin.

Digitized by Google

Réserves colorées.

30 gr. colorant.
100 — acide acétique 6° B.
50 — glycérine.
500 — épaississant BS.
20 — tartrate double de sodium et d'antimoine.
50 — eau.

Ajouter avant l'emploi :

250 — sulfite de potasse 45° B.

Épaississant BS.

1 000 gr. british gum.
750 — acide acétique 6° B.

Chauffer et ajouter :

2 000 — épaississant amidon acide.
Pâte de sulfite de chaux.

Éteindre lentement 1000 gr. de chaux vive avec 2 lit. d'eau et dissoudre avec 3 lit. d'acide chlorydrique ; la solution doit être faiblement alcaline, pour que le chlorure soit exempt de fer ; on filtre et on verse dans une solution de 4, 500 gr. de sulfite de soude cristallisé dans 4 lit. d'eau ; le sulfite de soude doit être parfaitement exempt de fer ; on jette le précipité sur le filtre, on le lave, on l'exprime jusqu'à ce qu'il ne pèse plus que 3 000 gr ; il est alors prêt pour l'usage.

Après impression on vaporise au Mather-Platt, puis on passe dans un bain d'antimoine tiède (à ce propos il faut remarquer que les bains d'antimoine légèrement acides, ont une influence heureuse sur le blanc), on lave et on savonne à 60° pendant quelques minutes.

Tel est, dans ses grandes lignes, le procédé dit de bleus nitroso ; comme on voit, bien que très ingénieux et très réussi, on ne peut pas dire qu'il soit un modèle de simplicité, surtout pour ce qui concerne l'impression directe ; mais toutefois, comme il présente les plus grandes analogies avec les méthodes de production des couleurs naphtol-azoïques et avec celle de Prud'homme, il est très probable qu'il continuera à recevoir de nombreuses applications, quoique les bleus qu'on en obtient, ne soient pas trop solides à la lumière ; on sait en effet que ces bleus, exposés aux rayons solaires, perdent très vite leur vivacité et dégradent vers le gris sale. Le procédé marque néanmoins un nouveau progrès vers le but auquel semblent tendre tous les efforts des chimistes qui s'occupent de la production des matières colorantes, celui d'arriver un beau jour à ne pas imprimer des colorants formés d'avance, mais bien à les produire tous directement sur la fibre.

Comme argument se rattachant très étroitement aux couleurs directement développées sur fibre, nous mentionnerons encore les travaux de M. J. Brandt sur l'action des réducteurs alcalins sur les dérivés azoïques des nitranilines ; travaux fort intéressants, permettant de réaliser sur le tissu, au moyen de l'impression, des articles tout à fait nouveaux et dont il est bien possible qu'on fasse à l'avenir des applications intéressantes, d'autant plus, qu'il est probable qu'en étendant cette réaction à d'autres groupes de couleurs azoïques, on arrive à trouver d'autres effets différents.

Le principe sur lequel est basée l'étude de M. Brandt, est que, tandis que les réducteurs acides, tel que, par exemple, le sel d'étain, en agissant sur la molécule des diazodérivés, la scindent en dérivés aminés ou bien en un dérivé aminé et un aminophénol, en donnant naissance à des produits incolores, les réducteurs alcalins se comportent bien différemment, en donnant lieu à des conversions colorées, dont plusieurs, assez intéressantes, ont été appliquées par lui à l'impression de Kosmanos.

Ainsi, par ex., la soude caustique en mélange avec le glucose, agissant sur le rouge de paranitraniline, donne avec un très bref vaporisage, un bon puce grenat, assez solide au savon. Les sulfures, obtenus par un mélange de soude caustique et de soufre précipité, sous l'action d'un vaporisage prolongé, transforment le rouge para en un gris. Le sel d'étain associé à la soude caustique, c'est-à-dire le stannite de soude, agit, à peu de chose près, comme le glucose alcalin.

Le glucose alcalin, appliqué aux dérivés azoïques de la métanitraniline, donne un brun foncé ; les sulfures donnent un gris sale.

Sur le dérivé de la paranitroorthoanisidine, le glucose donne un violet assez solide ; le sulfure un gris bleuâtre assez vif.

Sur le dérivé de la orthonitrophénétidine, le glucose et le sulfure donnent un enlevage blanc, parfait dans le cas du premier.

Comme on voit, la variété des effets obtenus est déjà de nature à permettre d'en faire d'assez curieuses applications, dont quelques échantillons, fort bien réussis, ont été publiés avec beaucoup de détails sur le *modus agendi* dans la *Revue générale des matières colorantes* du mois de juin 1899, à laquelle nous renvoyons les lecteurs désireux de plus de renseignements.

NOUVELLES COULEURS

ÉCARLATE BRILLANT DIAMINE *S* (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(Éch. n°s 89 et 90.)

Colorant direct teignant le coton sur bain de carbonate de soude (1 à 2 %), et de sulfate de soude (5 à 20 %) selon l'intensité de la nuance.

Les échantillons n°s 89 et 90 ont été teints avec : 1 et 3 % de colorant.

Les propriétés, l'écarlate brillant sont les mêmes que celles des autres écarlates diamine. La solidarité au lavage est médiocre, la nuance

Digitized by Google

n'est pas altérée par l'acide acétique, les acides minéraux la font bleuir.

Les teintes sont rongées facilement par le sel d'étain ou la poudre de zinc.

DIAMINE CATECHINE 3 *G* (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(Éch. nos 91 et 92.)

Cette nouvelle marque se rapproche des autres catechine diamine. Elle teint directement le coton sur bain de sulfate de soude, les nuances obtenues sont brun orangé, genre chrysoïdien.

Elles résistent au lavage, au savon, aux acides dilués; les acides concentrés les font virer au rouge foncé, les alcalis ont peu d'action.

Par un traitement en sulfate de cuivre (1,5 °/₀) et au bichromate de potasse (1,5 °/₀) en solution acétique (3 °/°). Ces nuances deviennent plus foncées et résistent sensiblement mieux à la lumière, sans cependant que cette résistance soit tout à fait bonne. La résistance au lavage et au savon se trouve aussi de ce fait un peu augmentée.

GRIS D'ALIZARINE A L'ACIDE G (*Meister*).

(Éch. nos 94 et 95.)

Ce colorant s'applique sur la laine à ses différents états de préparation : en bourre, peignée, en fils et en pièces. La teinture s'effectue de préférence sur chrome, mais elle peut aussi s'effectuer sur bain acide.

Dans ce dernier cas, le bain renferme 15 °/₀ de sulfate de soude et 5 °/₀ d'acide acétique à 8° B., on fait bouillir 1/2 heure, on ajoute 2 °/₀ d'acide sulfurique et on maintient l'ébullition encore 1 heure.

Si l'on chromate, on réduit ce bouillon à 1/2 heure et ajoute 1,5 °/₀ de bichromate et on fait bouillir encore 1 heure ; ni le cuivre, ni l'étain, ni le plomb, n'ont d'action sur la nuance; le fer, la ternit légèrement.

Pour arriver à un bon unisson, il faut veiller à ce que le bain de teinture ne soit pas trop acide, surtout au début.

La solidité à la lumière est bonne ; il en est de même pour le lavage et le foulon ; la solidité au carbonisage, à l'acide sulfureux, à la main, au décatissage et au repassage est satisfaisante.

Le gris d'alizarine à l'acide G est surtout recommandé pour les combinaisons, avec les couleurs au chrome, comme les bruns jaunes et rouges d'alizarine.

NOIR-BLEU D'ALIZARINE A L'ACIDE B (*Meister*).

(Éch. n° 96.)

Ses propriétés sont les mêmes que celles du gris d'alizarine à l'acide sur lequel il a l'avantage d'une nuance plus bleuâtre et d'un rendement meilleur.

Les teintures en noir-bleu d'alizarine seront toujours suivies d'un chromatage, elles s'effectuent absolument comme celles du gris d'alizarine, avec cette remarque que les appareils en cuivre rougissant et ternissent la nuance, il est préférable d'ajouter un bain 1/2 °/₀ de sulfocyanure d'ammonium.

Mêmes propriétés que le gris d'alizarine. A noter qu'à la lumière artificielle, les nuances des deux colorants au lieu de paraître plus rouges, sont plutôt vertes et s'avivent.

FUCHSINE A L'ACIDE SOLIDE G (*Meister*).

(Éch. n° 93.)

Ce colorant, acide homogène égalise très bien, et sa résistance aux divers agents chimiques est supérieure aux fuchsines acides ordinaires ; en revanche, sa nuance n'est pas tout à fait aussi vive.

Pour la teinture, les récipients en bois sont préférables, le cuivre ternissant la nuance. On teint à l'ébullition (1 h. 1/4), avec addition au bain de 10 °/₀ sulfate de soude et de 4 °/₀ acide sulfurique. L'unisson est excellent même, quand on ne teint pas au bouillon (filés, zéphir).

Le coton ne se teint pas, la soie prend une nuance un peu plus bleuâtre.

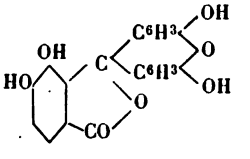
La fuchsine à l'acide solide G résiste très bien aux alcalis et au foulon. Elle est solide aux carbonisage et aux acides, même l'acide chromique, ce qui en permet l'emploi pour nuancer dans les bains au chrome. Elle tire d'ailleurs sur mordant de chrome en bain acétique, elle permet donc de nuancer les colorants à mordants. Sa résistance au lavage est satisfaisante. Le soufrage éclaircit la nuance et la rend plus bleuâtre. Elle vire également, au séchage, au repassage, à la presse chaude ; la nuance revient par un léger vaporisage ou une exposition à l'air humide.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

DIOXYFLUORESCÉINE (sur la) par C. LIEBERMANN (*Ber.*, **34**).

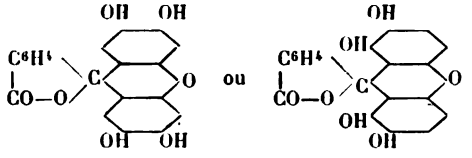
Quel est le rôle, vis-à-vis des mordants, d'une fluorescéïne possédant deux hydroxyles en position ortho? Telle est la question que l'auteur s'est posée autrefois et à laquelle il a consacré quelques essais, il y a plusieurs années déjà. Ces essais consistèrent à obtenir des fluoresceïnes à partir des acides hémipinique et norhémipinique, soit, à l'aide de ce dernier, une fluoresceïne de la constitution :



Digitized by Google

Les résultats furent assez incertains. Il fut toutefois établi que ces composés teignent sur mordants, mais le peu d'éclat des échantillons ainsi préparés, et la difficulté d'obtenir les acides sus-indiqués amenèrent l'auteur à abandonner ce thème. Cependant, Thielle étant parvenu, il y a trois ans, à trouver une méthode commode de préparation de l'oxyhydroquinone et de son triacétate, l'auteur reprit ses recherches à partir de ce produit en l'envisageant comme une oxyrésorcine.

L'oxyhydroquinone se trouva fournir en effet, avec l'anhydride phtalique, la dioxyfluoresceïne :



sans qu'il y ait formation de purpurine.

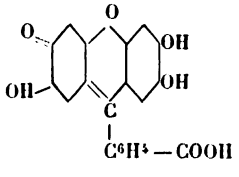
Cette dioxyfluoresceïne se laisse encore préparer à 145° par fusion de triacétate d'oxyhydroquinone, d'anhydride phtalique et d'acide sulfurique concentré, là aussi avec un bon rendement, mais mélangée à un autre colorant.

En traitant la dioxyfluoresceïne par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, on obtient un tétra-acétate : $C^{20}H^{8}(OC^{2}H^{3}O)^{4}O^{3}$.

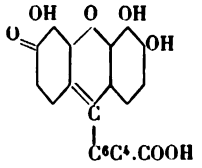
Cette dioxyfluoresceïne cristallise en paillettes microscopiques, à reflets vert et or. Sa solution alcoolique est douée d'une forte fluorescence; sa solution alcaline est d'un rouge cerise magnifique, mais dépourvue de fluorescence : tandis qu'un excès d'alcali fait passer du rouge au bleu la couleur d'une solution alcaline de galléine, ici, la coloration rouge persiste. Les acides minéraux précipitent très imparfaitement ce composé, d'une telle solution. La dioxyfluoresceïne est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune-canari, très pur.

La dioxyfluorescéïne teint directement en orange la laine et la soie; mais son caractère principal est d'être un remarquable colorant pour le coton mordancé : il fournit sur alumine un orange brillant, sur fer un violet vif, et sur chrome un rouge rosé de grande beauté et très solide; malheureusement la question du prix efface, pour le moment, tout avantage pratique.

Comme c'est le cas chez la galleïne, la teinture ne doit pas se faire en dehors de 50 à 60°. Cette puissance de l'affinité pour les mordants doit provenir de la présence de deux hydroxyles en ortho. L'auteur préfère la formule quinoïde à la formule lactoïde, et admet la constitution suivante :



La comparaison de ce corps avec la galleïne offre beaucoup d'intérêt, et l'auteur croit devoir souscrire à l'hypothèse de Orndorff et Brewer qui attribuent à la galleïne la formule :



Si la galleïne teint sur albumine en violet-rouge, sur oxyde de fer en violet-bleu foncé, et si elle est pour ainsi dire dépourvue de fluorescence, cela tient à la position des hydroxyles : le cas de la purpurine et de l'anthragallol sert ici d'antécédent. — Quant à la phloroglucinephtaleïne de Link, l'auteur doute que ce chimiste ait eu un produit pur en mains, et ne la considère pas comme une dioxyfluoresceïne.

La dioxyfluoresceïne obtenue par l'auteur, à partir de l'oxyhydroquinone donne avec le brome, mais lentement, un produit de substitution : une analyse provisoire de ce composé démontre la présence dans la molécule, non pas de quatre atomes de brome, mais seulement de deux : c'est une *dioxyéosine*; elle elle est dans ses propriétés (entre autres sa solution alcaline) peu différente de la dioxyfluoresceïne, mais ses nuances sur mordants sont passablement plus rouges.

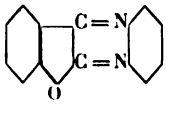
M. Liebermann se propose de continuer cette étude.

M.-A. D.

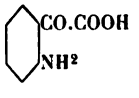
ISATINE (Contribution à son étude et à celle de ses dérivés), par **L. MARCHLEWSKI** et **I. SOSNOSWKI** (*Ber.*, **34**, 2294).

(8e communication.) *Sur la cumarophénazine.*

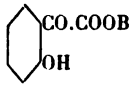
Les auteurs, sous le même titre, ont précédemment décrit la formation d'un corps de la constitution :



à partir de l'acétylisatine et de l'*o*-phénylène-diamine, et qu'ils appelèrent *cumarophénazine* (1). Le produit de l'action de l'hydroxyde de sodium sur ce composé fut considéré par eux comme pouvant être une *o*-hydroxyphényl-hydroxyquinoxaline. Les auteurs sont à présent en mesure de démontrer que le produit issu de cette réaction est bien une dihydroxyquinoxaline. Voici pourquoi : si l'on diazote l'acide isatique :



et qu'on décompose le diazoïque ainsi obtenu, par l'eau acidifiée à l'ébullition, il se forme un acide qui est l'acide *o*-hydroxybenzoylformique :

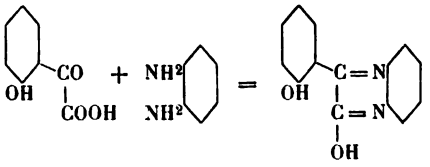


inconnu jusqu'ici. Chauffé avec le chlorhydrate d'*o*-phénylènediamine, il fournit un corps qui se trouve être identique au produit de transposition de la cu-

(1) *Ber.*, **34**, p. 1108, et *R. G. M. C.*, 1901, n° 55, p. 178.

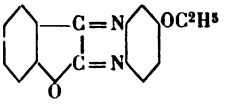
Digitized by Google

marophénazine, tandis que la réaction se passe vraisemblablement selon l'équation :

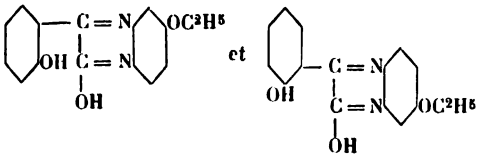


Le sel de baryum de l'acide *o*.-hydroxyphénylhydroxyquinoxalinesulfonique, soumis à la distillation sèche, donne un sublimé qui se trouve être la cumarophénazine.

Si l'on traite par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique le corps obtenu par Marchlewski et Radcliffe, en saponifiant le produit de condensation de l'acétylisatine avec l'acthoxy-*o*-phénylène-diamine, il y a formation d'aéthoxycumarophénazine :



L'acide *o*-hydroxybenzoylformique, par réaction avec l'aéthoxy-*o*-phénylène diamine fournit l'*o*-hydroxyphénylhydroxyaéthoxyquinoxaline, soit vraisemblablement les deux isomères suivants :



Cet acide *o*-hydroxybenzoylformique constitue pour les auteurs un champ de travail qu'ils désirent se réserver.

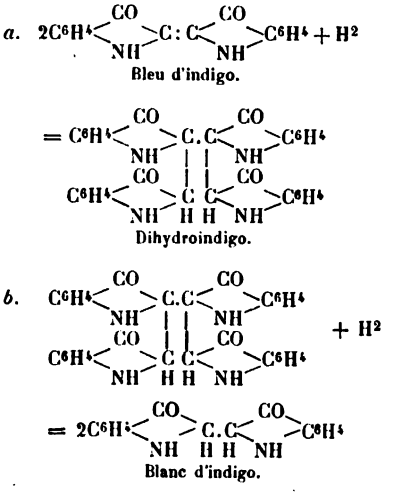
M.-A. D.

BLEU et ROUGE d'INDIGO (Sur la grandeur moléculaire du), par **WILHELM VAUBEL** (*Chem. Ztg.*, **25**, 725).

La grandeur moléculaire du bleu d'indigo a été l'objet d'études de la part de Sommaruga, cela au moyen de la méthode des densités de vapeur. Sous une pression de 60 à 80 millièmes et à la température d'ébullition du soufre, il obtient le chiffre de 9,45, tandis que le calcul, en admettant 262 comme poids moléculaire, donne 9,05. Ces résultats, concordants et précis d'une part, et d'autre part la préparation synthétique de ce corps par V. Baeyer, semblaient résoudre définitivement le problème de la constitution du bleu d'indigo. Tel n'est pourtant pas le cas : l'auteur fait en effet remarquer, que si l'on ajoute au bleu d'indigo, de l'alcool, un alcali et de la poudre de zinc, ce colorant se dissout, et l'on obtient un liquide rouge-intense; si la quantité de zinc est suffisante, la réduction se prolonge au-delà et fournit une solution de blanc d'indigo, à fluorescence vert et jaune Sous l'action d'abord modérée, puis plus intense de l'air, cette solution retourne successivement au rouge puis au bleu : la transformation a donc lieu en sens inverse; c'est là, même, dit l'auteur en passant, une fort jolie expérience de cours et démonstration.

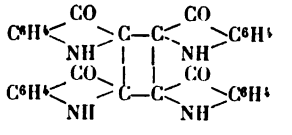
Ce phénomène se présente si l'on remplace la poudre de zinc par du fer, du sulfate de fer, du sulfate double de fer et d'ammoniaque, de l'aluminium, de l'étain, du plomb, du palladium et même du cuivre, sans que les analyses les plus minutieuses de la solution rouge aient jamais décelé la présence de fer ou d'hydroxyde de zinc, etc., en sorte que cette coloration ne doit pas être attribuée à un produit d'addition, mais doit être considérée comme la manifestation de l'existence d'un corps intermédiaire.

L'auteur s'est expliqué la réaction par les équations suivantes :



et cela l'a conduit à supposer qu'à l'état solide ou à l'état dissous, le bleu d'indigo doit posséder un poids moléculaire supérieur à celui qu'on a adopté jusqu'ici, et à celui que Sommaruga a obtenu par la méthode des densités de vapeur.

Les recherches qu'il entreprit alors confirmèrent cette hypothèse. Suivant la nature du dissolvant, il trouva soit 262, soit 524. Or il est permis d'admettre que si ce poids moléculaire élevé se rencontre déjà dans le cas d'une solution, à plus forte raison le corps devra-t-il le posséder à l'état solide. L'indigo solide a donc un poids moléculaire (minimum) de 524 et correspond par conséquent à la formule :

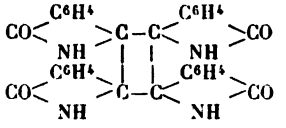


Ce poids est encore celui de sa solution en *p*.-toluidine; chez sa solution anilinique, il tombe en revanche à 262, c'est-à-dire, que la molécule de l'indigo est, en raison même de sa grandeur, relativement peu stable, et susceptible de se scinder en 2 parties égales.

Ces expériences se firent par la méthode du point de congélation, la méthode du point d'ébullition n'étant pas applicable en raison de l'action de l'aniline et du phénol employés comme dissolvants. Le nitrobenzène, la diphénylamine et le naphtalène, étant des dissolvants médiocres, ne donnèrent aucun résultat précis. La paraffine, qui est le seul corps dans lequel l'indigo se dissolve avec la couleur de sa vapeur soit le rouge violet, ne put être utilisée, faute de points de fusion et de solidification suffisamment nets.

Digitized by Google

Le rouge d'indigo, capable lui aussi de donner un produit intermédiaire par réduction, se comporte de même; il possède, lui aussi, soit à l'état solide soit en solution dans la para-toluidine le poids moléculaire 524 et la constitution :



M.-A. D.

BLANCHIMENT, TEINTURE ET IMPRESSION

RONGEANT POUR LES BENZOROUGES (*Leipz. Färber Ztg.*, 1901, p. 305).

Le benzoorange S, les benzoécarlates solides GS, 4BS et 8BS, qui sont beaucoup employés en teinture, ne le sont guère en impression, parce qu'ils ne se laissent pas facilement ronger. Le sel d'étain et l'acétate d'étain donnent un rose; la poudre de zinc un blanc, qui jaunit après 3 à 4 jours. La fabrique Bayer, d'Elberfeld, a trouvé que le lactate stanneux donnait de bons résultats :

280 gr. lactate d'étain 75 %.
400 — adraganthe ou amidon.
30 — sel d'étain.
290 — eau.

Vaporiser pendant 1/4-1/2 heure, acidifier, laver et sécher.

IMPRESSION DES TISSUS (Essais concernant l'), par E. C. KAYSER (*Färber-Ztg.*, 1901, p. 245 à 247 et 277 à 281).

A. — Couleurs formées sur fibre.

1. *Violet.* — On prépare le tissu à chaud (pour empêcher la cristallisation) en naphtylaminéther N de Cassella (30 à 45 gr. par lit.), passe en hot-flue, et développe dans un bain de paranitrodiazobenzène, contenant 8 à 16 gr. de paranitraniline par lit. Le violet obtenu est très solide à la lumière, aux alcalis et aux acides.

2. *Brun.* — On passe le tissu dans un bain contenant de l'α-naphtylamine diazotée, 100-150 gr. par lit., sèche rapidement et passe en Mather-Platt. Le brun est très solide.

Un autre brun est obtenu en préparant le tissu en α-naphtylamine, puis en développant en paranitrodiazobenzène.

3. *Orange.* — En développant le tissu préparé en β-naphtol avec le diaminotriphénylméthane diazoté, on obtient un orange. La base se prépare facilement en chauffant 1 mol. d'aniline, 1 mol. de sel d'aniline et 1 mol. de benzaldéhyde pendant quelques heures à 110-120°. Elle est très soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, et se diazote facilement avec 2 mol. de nitrite de soude.

Réserve sous rouge turc.

En se basant sur le principe des réserves sous couleurs au tannin par les sels d'antimoine, Kayser emploie l'arséniate de soude pour réserver le mordant d'alumine. Il imprime une couleur composée de :

1 lit. eau.
300 gr. britishgum.
120 — colle.
120 — paraffine.
120 — colophane.
480 — arséniate de soude.

puis passe au foulard en acétate d'alumine, dégomme par l'arséniate et la craie, lave et teint.

Le phosphate de soude ne donne pas d'aussi bons résultats que l'arséniate. Kayser a également essayé de fixer l'alumine par le phénol, puis par le sulfate de magnésium, et aussi par l'acide orthophosphorique.

Bleu et blanc sur gris indigo.

Le gris indigo de la Bad. Anilin et Sodafabrik peut être rongé, comme l'indigo, par le chromate; il fournit un bleu en le traitant par un réducteur alcalin. Kayser passe les pièces grises en glucose, puis y imprime de la soude caustique, contenant encore un peu d'indigo pour renforcer la nuance, et obtient de cette façon du bleu sur fond gris.

Rongeant sur indigo.

Le bleu de cuve en nuances claires peut être rongé par le permanganate de potassium, en enlevant le bioxyde de manganèse formé par du bisulfite de soude. Le permanganate de potassium n'étant pas très soluble, on ne peut ronger les gros bleus; par contre, on obtient de bons résultats en employant le permanganate de sodium qui est bien plus soluble.

Réserve sur noir d'aniline.

Le nitrite de soude, proposé il y a quelque temps comme réserve sur noir d'aniline, ne donne pas de blanc pur. En ajoutant à la réserve du sulfite de sodium, on obtient de bien meilleurs résultats. 1 k. de nitrite correspond environ à 2 k. 5 à 3 k. d'acétate.

Couleurs basiques.

Kayser a appliqué la réaction de Prud'homme à la fuchsine et aux différents violets basiques sur fibre, en imprimant sur le tissu teint (préparé en tannin) 4 parties de bisulfite et 1 partie de formaldéhyde.

Bleu sur khaki.

La couleur khaki, qui est un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome sur la fibre, peut facilement être rongée par l'acide citrique. En ajoutant au rongeant du ferrocyanure de potassium, on obtient du bleu.

Rongeant sur bleu dianisidine.

Les réserves sous bleu dianisidine ne donnent pas de bons résultats, parce que ce bleu ne se développe pas aussi rapidement que le rouge para; une fois formé, le bleu résiste au plus fort rongeant au sel d'étain. Les usines de Höchst ont trouvé, il y a quelques années, que la cuve au chlorure de chaux donnait un blanc, mais il n'est pas pur.

On obtient d'assez bons résultats en employant les couleurs au chromate, comme pour le bleu de cuve, et on peut obtenir de cette façon toutes les nuances voulues. Lors du passage en bain acide, le bleu dianisidine devient violet, mais en le passant dans un bain contenant du sulfate de cuivre, le bleu est régénéré.

Digitized by Google

Rongeant sur tannin.

Pour obtenir un jaune sur les couleurs basiques, on emploie d'habitude du jaune de chrome et du chlorate et vaporise; cet article n'est pas solide au lavage. La couleur alcaline au plomb donne un jaune très solide, en l'imprimant sur le tissu préparé en tannin et sel d'antimoine et en vaporisant. Puis on passe au chromate pour développer le jaune et teint.

ENLEVAGES (Les) dans l'impression (*Leipz. Färber. Ztg.*, 1901, p. 305-308.)

Les enlevages sur tissus teints en uni sont beaucoup employés, surtout depuis la découverte des colorants azoïques teignant directement la fibre végétale. Il y a bien longtemps que l'enlevage sur indigo au moyen du bichromate de potassium, ainsi que celui sur rouge d'alizarine par l'hypochlorite de chaux sont connus et employés dans l'industrie.

En général, on teint en uni sur le jigger. Le principe de l'enlevage se base sur la propriété des colorants azoïques d'être scindés par certains agents réducteurs en des produits incolores, solubles à l'eau, qui peuvent donc facilement être éliminés par le lavage. Comme agents réducteurs on emploie principalement les sels d'étain, l'acétate et le ferrocyanure et la poudre de zinc.

Certains colorants se réduisent naturellement bien plus facilement que d'autres et une recette ne donnera jamais les même résultats avec les différents colorants.

On emploie trois rongeants contenant des sels d'étain :

1° Le rongeant ordinaire;
2° Le rongeant alcalin;
3° Le rongeant au ferrocyanure.

1° Une bonne recette est la suivante (vaporisage court) :

27 lit. eau.
6 kil. 5 amidon.
12 — dextrine.
1 750 — acide citrique.
18 — sel d'étain.
7 500 — acétate de soude.

L'amidon et la dextrine sont épaississants, l'agent réducteur est le sel d'étain; pour obtenir une solution aqueuse limpide, on y ajoute l'acide citrique.

L'acide chlorhydrique mis en liberté lors du vaporisage par suite de la décomposition du sel d'étain [$SnCl^2 + H^2O = Sn(OH)Cl + HCl$, $Sn(OH)Cl + H^2O = Sn(OH)^2 + HCl$], se combine à l'acétate de soude en formant du chlorure de sodium et de l'acide acétique, qui n'altère pas la fibre végétale.

Une autre recette est la suivante (vaporisage court) :

27 lit. acétate d'étain 20° B.
6 kil. 5 amidon.
12 — dextrine.
1 750 — acide citrique.
15 — sel d'étain.
4 kil. 5 acétate de soude.

Les deux recettes sont applicables pour fonds moyens et foncés; pour fonds clairs on emploiera moins de sel d'étain.

En vaporisant pendant plus longtemps, on prendra les proportions suivantes :

27 lit. acétate d'étain 20° B.
4 kil. 5 amidon.
12 — dextrine.
1 750 — acide citrique.

2° En employant le sel d'étain on risque toujours l'affaiblissement de la fibre, surtout lors d'un long vaporisage et en traitant des tissus légers.

Dans ces cas on peut avantageusement employer un enlevage alcalin :

4 k. 5 amidon.
4 k. 5 eau.
12 — dextrine.
27 — oxyde d'étain.
8 — chlorure d'ammonium.
10 — tartrate d'ammonium.
8 — solution de gomme adragante.

L'oxyde d'étain est préparé de la manière suivante : dissoudre 11 k. de sel d'étain dans 22 à 25 lit. d'eau, ajouter une solution de 5 k. de soude caustique dans 45 à 50 lit. d'eau; laisser déposer, puis décanter le liquide clair, laver le précipité en l'agitant avec de l'eau, décanter plusieurs fois, puis exprimer le précipité d'oxyde d'étain de façon à ce qu'il retienne environ 40 0/0 d'eau.

Cette recette donne un blanc pur et peut être employée lors d'un long vaporisage. La fibre n'est nullement altérée, vu que le rongeant est neutre ou, tout au plus, faiblement alcalin.

MI-LAINE (Bleu solide sur), par **H.-J. BLEY.** (*Leipz. Färber. Ztg.*, 1901, p. 324.)

Le bleu le plus solide sur mi-laine est le bleu d'alizarine teint en trois bains, c'est-à-dire : mordançage, teinture de la laine, puis, teinture du coton. Ce procédé est trop cher pour l'article bon marché; un autre à la sulfocyanine donne de bons résultats, tout en étant meilleur marché.

Le tissu bien trempé (il vaut encore mieux le traiter dans un bain ammoniacal à 50° C., puis le laver) est manœuvré dans un bain monté avec :

2,05 % de Noir diazo BHN.
1,05 — de Sulfocyanine G 5R extra.
0,04 — de Bleu pour laine R extra.
0,09 — de Violet alcalin LR, puis
10 — de sulfate de soude.
10 — de chlorure de sodium.

Porter à l'ébullition dans l'espace d'une heure, rester à cette température pendant une heure, puis échantillonner, arrêter la vapeur et continuer à manœuvrer pendant une heure.

On peut toujours employer ce bain en diminuant les quantités de noir diazo. Ce noir teind le coton en bleu.

Bien laver, puis traiter dans un bain monté avec :

3,5 % Noir diazo BHN.
2 — Noir direct VT.
10 — sulfate de soude.
0,5 — carbonate de soude.
2 verres d'ammoniaque. (*sic*).

Manœuvrer pendant une heure, puis laisser préparer pendant une nuit (pas dans le bain) et laver le lendemain matin.

Ce bain peut être conservé et employé en y ajoutant :

1,2 % Noir diazo BHN.
1 — Noir direct VT.
0,2 — sulfate de soude.
0,03 % carbonate de soude.
1 verre d'ammoniaque. (*sic*).

Digitized by Google

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Procédé et appareil pour obtenir un pigment noir formé d'oxyde ferro-ferrique** [*A.-S. Ramage*] (E. P., 23859, 31 déc. 1900-22 juin 1901).

Perfectionn. à la production de matières colorantes (!) [*Haagen*] (E. P. 7560, 12 avr. 1900-8 juin 1901).

L'auteur prépare des chromates de fer ou des sels doubles [$4(K^2O,2CrO^3)$, $3Fe^2O^3.SO^3+14H^2O$ et $^3(KO^2,2CrO^3)$, $5Fe^2O^3,2CrO^3+8H^2O$, etc.] par précipitation de solutions de sels de fer et de chromates alcalins en présence d'alcali ou de terre alcaline. Ces produits sont des pigments jaunes analogues au jaune *seridine* (*Dingler's Polyt.*, vol. 207, p. 83).

Il serait intéressant de former ces pigments (que l'auteur appelle matières colorantes) sur la fibre et si cela est possible de les comparer aux jaunes de plomb encore très souvent employés.

Production des chromates et bichromates de sodium et de potassium [*Spence*] (E. P. 5075 16 mars 1900-16 mars 1901).

Perfectionn. à la production de l'ac. sulfurique [*J. Potut*] (E. P. 4272, 6 mars 1900-16 févr. 1901).

Production de solution cuproammonique [*Bronnert* et *Frémery*] (E. P. 1763, 27 janv. 1900-22 déc. 1900).

On évite des pertes d'ammoniaque par entraînement et oxydation en préparant la solution cuproammonique par l'action de l'air sur le cuivre et l'ammoniaque à une température inférieure à 5° C.

Fabrication du carbonate de plomb en employant de l'aldéhyde ou de l'alcool pour la dissolution du Pb ou de PbO [*Corbett*] (E. P. 10370, 6 juin-3 nov. 1900).

Fabrication économique de l'ac. chlorhydrique chimique pur [*E. de Haen*] (E. P. 10196, 2 juin 1900.-6 avr. 1901).

Production des bichromates alcalins [*Spence, Shearer* et *Craig*] (E. P. 11847, 30 juin 1900-29 sept. 1900).

Fabrication du sulfure de zinc et de sulfocyanure [*E. Beringer*] (E. P. 11108, 19 juill. 1900-20 avr. 1901).

On chauffe sous pression à 150°C, du sulfure de carbone avec une sol. ammoniacale de zinc :

$$CS^2 + 2NH^3 + ZnO = ZnS + CNS.NH^4 + H^2O.$$

Préparation de l'ac. stannique par combustion des vapeurs d'étain [*G. P. Bary*] (E. P. 9231, 31-18 mai 1900-20 avr. 1901).

ORGANIQUES. — **Composés antiseptiques** [*Schering*] (E. P. 10845, 14 juin 1900-20 avr. 1901).

On obtient des composés antiseptiques solides en mélangeant des sels d'argent solides ou en sol. saturées aqueuses ou alcooliques avec des bases organiques non toxiques et qui ne coagulent pas l'albumine. Les composés se précipitent par addition d'alcool ou évaporation dans le vide. Ex.

$$AgNO^3,2\begin{array}{l}CH^2.NH^2\\|\\CH^2.NH^2\end{array}$$

Produits antiseptiques perfectionnés [*A. Zammermann*] (E. P. 5981, 30 mars 1900-16 fév. 1901). Voy. B. F. 298953, *R. G. M.*, **4**, p. 398.

Production de filaments pour les lampes électriques incandescentes [*Thomas*] (E. P. 10703, 12 juin 1900-8 juin 1901).

On augmente l'intensité lumineuse que donnent les filaments, en ajoutant à la sol. de collodion qui sert à les préparer de 0,2 à 5 °/₀ d'acétate ou de nitrate d'aluminium.

Fabrication d'articles creux en cellulose au moyen de pellicules de viscose [*J. Bonairta*] (E. P. 11663, 27 juin 1900-18 mai 1901).

Fabrication de cellulose acétylée [*Lederer*] (E. P. 11749, 28 juin 1900-25 mai 1901). Voy. B. F. 301749, *R. G. M. C.*, **5**, p. 22.

Fabrication d'un composé leuco-sulfuré [*Act. Gesell.*] (E. P. 10843, 14 juin 1900-13 avr. 1901). Voy. B. F. 310240, *R. G. M. C.*, **5**, p. 22.

Procédés pour obtenir des hydrocarbures purs (fluorène, phénanthrène) renfermés dans le goudron de houille et récupérer certains produits secondaires [*Act. Ges. für Theer* et *Erdol Industrie*] (E. P. 5047, 9 mars-15 juin 1901).

Les constituants solides du goudron à points d'ébullition situés entre ceux du naphtalène et de l'anthracène sont traités par les alcalis caustiques à environ 300°. La solution aqueuse de la fonte renferme du diphénol (ou ses homologues) que l'on peut isoler en acidifiant et qui résulte sans doute de l'action de l'alcali sur le diphényléneoxyde contenu dans l'hydrocarbure à purifier, d'après l'équation :

$$\begin{array}{l}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{array}\!\!>O + 2KOH = \begin{array}{l}C^6H^4.OK\\|\\C^6H^4.OK\end{array} + H^2O$$

Le fluorène donne avec la potasse une combinaison décomposable par l'eau, ce qui permet de le séparer de l'acénaphtalène ou du phénanthrène qui surnagent la fonte.

Production d'homologue de la xanthine par l'action des anhydrides acides sur l'ac. urique [*Bœhringer* et *Sœhn*] (E. P. 526, 8 janv.-15 juin 1901).

Digitized by Google

Perfectionn. à la fabrication des cyanures au moyen des sulfocyanures et aux appareils employés [*Raschen, Norman, Luxton* et *United Alkali*] (E. P. 12180, 5 juill. 1900-15 juin 1901).

Cornue perfectionnée pour la distillation du goudron [*Snowden*] (E. P. 10332, 18 mai-22 juin 1901).

Cornue formée de plusieurs pièces boulonnées pour faciliter les réparations.

Préparation de composés de nitro-cellulose ininflammables [*A.-M. Plaissetty*] (E. P. 9087, 16 mai 1900-16 mai 1901).

On traite la nitrocellulose par des solutions conc. de sels d'aluminium. Le produit obtenu se dissout dans les dissolvants ordinaires (acétate d'éthyle), il n'est plus explosif et ne s'enflamme pas. Il peut servir à la fabrication du celluloïd et de la soie artificielle sans exiger de dénitrification; on soumet simplement les filaments à l'action de l'ammoniaque gaz ou en sol. aq.

Procédé pour rendre les matières amylacées solubles par l'emploi du chlorure d'aluminium [*Soc. An. Alliance Industrielle*] (E. P. 8514, 14 nov. 1899-16 mars 1901).

Fabrication de la saccharine [*E. Geller*] (E. P. 7199, 8 avr. 1900-9 mars 1901).

On traite des sol. alcooliques d'ac. ortho-sulfaminebenzoïque par du bisulfate ou de pyrosulfate de sodium :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\SO^2NH^2\end{matrix}\right. + 2NaHSO^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}\right\rangle NH + Na^2SO^4 + H^2O + H^2.SO^4.$$

Purification de l'alcool par l'action d'un courant électrique en présence de manganate [*J.-H. Lavollay*] (E. P. 9210, 18 mai 1900-20 avr. 1901).

Perfectionn. aux appareils pour condenser et purifier les produits légers du goudron [*P. Audouin*] (E. P. 7080, 17 avr. 1900-9 mars 1901).

Fabrication du celluloïd [*E. Zuhl*] (E. P. 11751, 28 juin 1900-25 mai 1901).

1° On fond 1 k. d'α.-naphtylacétate ($C^{10}H^7.O.COCH^3$) et ajoute 1 k. de nitrocellulose.

2° Dans une sol. de 1 k. de nitrocellulose (éther-alcool, etc.), on introduit 1/2 k. de β-naphtylacétate (p. de f. 75°) fondu entre des rouleaux chauffé à 75° C.

Fabrication de nucléïnes ferrugineuses au moyen de levures cultivées en milieux ferrugineux [*Usines Chim. de Bâle*] (E. P. 10981, 16 juin-21 juill. 1900).

Fabrication du cyanate de potassium [*Stassfurter Chem. Fab.* (E. P. 9352, 21 mai 1900-18 mai 1901).

Perfect. à la production des cyanures [*Stassfurter Chem. Fabrik*] (E. P. 9351, 21 mai 1900-18 mai 1901).

On lessive méthodiquement les masses qui renferment le cyanure, dans des récipients fermés sans exposition à l'air et augmente ainsi le rendement en cyanure de 20 à 30 %.

Production des composés halogénés du cyanogène [*H. F. Kirkpatrick-Picard*] (E. P. 9710, 26 mai 1900-25 mai 1901).

On soumet à l'action de l'oxygène naissant un mélange de sel alcalin de l'hologène et de sulfocyanure.

On introduit par ex. un mélange moléculaire de bromure de sodium et de sulfocyanure de sodium dans un mélange d'ac. sulfurique et nitrique chauffé à 100° C et contenant 20 % HNO^3. Il doit y avoir assez d'ac. nitrique pour libérer O^4 pour chaque S du sulfocyanure :

$$8NO^3H + 3H^2SO^4 + 3NaCyS + 3NaBr = 6NaHSO^4 + 3BrCy + 4H^2O + N^2O^2$$

Traitement du gluten par les aldéhydes (formaldéhyde) pour le rendre inodore et insipide [*L. Sarason*] (E. P. 9040, 16 mai-21 juill. 1900).

Traitement des masses brutes de cyanures alcalins préalable à l'extraction par l'ammoniaque liquide [*Craig et Paterson*] (E. P. 11912, 2 juill. 1900-2 juill. 1901).

Production d'ac. picrique [*Gutensohn*] (E. P. 9398, 6 mai-29 juin 1901).

Perfectionnement à l'E. P. 16628[00] (*R. G. M. C.*, p. 89).

On ajoute la sol. de phénol dans une huile minérale en deux fois à l'ac. nitrique recouvert d'une couche de la même huile et auquel il est avantageux d'ajouter un peu d'ac. sulfurique et de porter le mélange à environ 25° C.

Fabrication d'un anthracène sec, riche en teneur d'anthracène chimiquement pur [*Luyten* et *Blumer*] (E. P. 14892, 20 août 1900-29 juin 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, B. F. 306662.

Production de 1:8-aminonaphtol 4-sulfonique et de produits intermédiaires [*Badische*] E. P. 16921, 22 sep. 1900-2 juill. 1901). Voy. B. F. 303241, *R. G. M. C.*, **5**, p. 22.

Préparation de l'acétylphénylglycine carboxylé [*Badische*] (E. P. 16565, 17 sept. 1900-20 juill. 1901). Voy. B. F. *R. G. M. C.*, **5**, p. 111.

Fabrication d'un nitrocarbazol avec le nitrosocarbazol [*E. Wirth*] (E. P. 2899, 25 mars 13 juill. 1901).

On soumet le nitrosocarbazol à l'action de l'ac. nitrique en présence d'un liquide qui ne se mêle pas avec cet acide (par ex : huile légère de goudron, benzine de pétrole, CS^2, CCE^4, etc.). On peut se servir du nitrosocarbazol brut obtenu dans la purification de l'anthrancène (E. P. 14462[00]).

Dans la solution de 100 k. nitrosocarbazol dans 1000 k. de benzol, on introduit 100 k. d'ac. nitrique de $d=1,36$ et chauffe. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent peuvent être utilisées pour la purification de l'anthracène brut. Le nitrocarbazol est une poudre jaune, ne fondant pas à 320°, insoluble dans les dissolvants ordinaires, soluble dans le nitrobenzène et l'aniline bouillants. Par réduction, on obtient le dérivé aminé correspondant.

Digitized by Google

MATIÈRES COLORANTES.

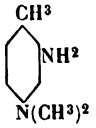
AZOÏQUES. — **Production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de colorants** [*Bayer*] (E. P. 12899, 17 juill. 1900-29 juin 1901.) Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 22, B. F. 297367, add. du 16 juill. 1900).

Préparation de colorants azoïques et de produits intermédiaires [*Badische*] (E. P. 12819, 16 juill. 1900-8 juin 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 23. B. F. 302877).

Fabrication de matières colorantes azoïques noires pour coton [*Meister*] (E. P. 12804, 16 juill. 1900-8 juin 1901). Voy. B. F. 302499, *R. G. M. C.*, **5**, p. 23.

Production de colorants ammoniumazoïques [*Act. Gesell.*] (E. P. 11922, 2 juill. 1900-11 mai 1901).

On combine des composés diazoïques ou tétrazoïques avec la diméthylmétatoluylènediamine de constitution :



(p. de f. 52°.)

obtenue par nitration de la diméthylparatoluidine et réduction. Les colorants azoïques formés soumis à l'action d'agents alcoylants engendrent des colorants ammonium qui teignent le coton mordancé au tannin en nuances jaune, orange, rouge ou violette suivant les diazos employés.

Ex : 25 k. 4 de la combinaison bien sèche obtenue avec le diazobenzène sont dissous dans 100 k. nitrobenzène, en ajoutant 13 k. de sulfate de méthyle à la température ordinaire; quand la réaction est finie on distille le nitrobenzène à la vapeur d'eau, et filtre la solution rendue alcaline avec $N^2 CO^3$. La couleur cristalline par refroidissement de cette sol. Elle teint le coton en nuances jaunes solides aux acides.

Mat. col. à mordants de nuances jaune, orange et rouge [*Meister*] E. P. 20276, 10 nov. 1900-10 août 1901). Voy. B. F. 305491, *R. G. M. C.*, **5**, p. 121.

Préparation de matières colorantes disazoïques [*R. Oehler*] (E. P. 14725, 16 août 1900-29 juin 1901).

On combine les produits intermédiaires des tétrazos des paradiamines et des ac. oxycarboxylés avec l'acétylaminonaphtolsulfonique **2 : 5 : 7**. Les colorants ainsi formés teignent le coton non mordancé en nuances rouge-jaunâtre à violet solides à la lumière.

Ex. I : La sol. alcaline du produit intermédiaire formé à l'aide de 9 k. 2 de benzidine et 7 k. 3 d'ac. salicylique est ajoutée à la sol. froide de 14 k. 8 d'acétylaminonaphtolsulfonique **2. 5. 7.** Après 24 h. on chauffe à 80-90° et sèche. Le colorant teint le coton en rouge-bordeaux jaunâtre solide au lavage et à la lumière.

Ex. II : La combinaison benzidine de β-naphtoïque et acétylaminosulfonaphtol teint le coton en violet.

Production de colorants disazoïques [*K. Oehler*] (E. P. 10277 17 mai-29 juin 1901).

On remplace l'acétylaminosulfonaphtol **2 : 7 : 5** du brevet précédent (E. P. 14725°°) par le dérivé benzoyl correspondant. Les nuances des colorants obtenus sont plus brillantes et plus bleues que celles des produits obtenus avec le dérivé acétylé.

Fabrication de nouveaux colorants disazoïques secondaires [*Badische*] E. P. 14830.

On part de l'aminosulfophénol III de la D. P. 74111 (fusion alcaline du sulfo *m*-.aminobenzène) que l'on copule avec des diazos tels que ceux des naphtylamines mono et disulfonés ; on rediazote les azoïques ainsi formés et les combine enfin avec le β-naphtol, l'α-naphtylamine ou les naphtolsulfonés **1 : 4**; **2 : 6**, **2 : 3 : 6** et **1.5**. Les colorants que l'on obtient teignent la laine en nuances rouge, brun rougeâtre, violet rouge qui par chromatage donnent des nuances violet, bleu et vert-bleu et même noires si elles sont assez intenses et solides au lavage, au foulon et au savonnage. Les bleus ne changent pas à la lumière artificielle.

Fabrication de colorants indigotiques et de nouveaux produits intermédiaires au moyen de l'ac. anthranilodiacétique [*Badische*] E. P. 16566, 17 sept. 1900-20 juin 1901). Voy. B. F. 304491, *R. G. M. C.*, **5**, p. 122.

Procédé perfect. pour la réduction de l'indigo [*Gebr. Flick*] (E. P. 10833, 25 mai-6 juill. 1901).

Pour éviter la destruction d'une partie de l'indigo pendant la réduction moyen de zinc en poudre et d'ammoniaque (B. F. 307768, *R. G. M. C.*, **5**, p. 186) on abaisse la température au-dessous de 5° C.

Dans un vase fermé à double paroi on mélange intimement 10 k. d'indigo pur avec 4 k. 5 de zinc en poudre ; par un courant de liquide froid dans la double paroi on abaisse la température au-dessous de 5° C. On ajoute lentement 20 l. d'ammoniaque à 25°/₀, en agitant continuellement et maintenant la température au-dessus de 5° C. On agite encore 2 h. après l'addition de l'ammoniaque.

Fabrication d'indigo [*Meister*] (E. P. 21731, 30 nov. 1900-10 août 1901). Voy. B. F. 305926, *R. G. M. C.*, **5**, p. 155.

PHTALÉINES. — **Production de colorants tirant sur mordants et appartenant à la série des phtaléïnes** [*Cassella*] (E. P. 14220, 8 août 1900-29 juin 1901). Voy. B. F. 302725, *R. G. M. C.* **5**, p. 23.

Fabrication de nouveaux rhodamine sulfoniques [*Meister*] (E. P. 14879, 20 août 1900-8 juin, 1901) — Voy. B. F. 303177, *R. G. M. C.*, **5**, p. 90.

COULEURS SOUFRÉES. — **Production de colorants bruns contenant du soufre** [*Badische*] (E. P. 12517, 11 juill. 1900-8 juin 1901).

Par condensation du *p.* aminophénol (ou du *p.* aminophénol *o.*- sulfoné) avec le dichlorodinitrobenzène ($Cl : CO : NO^2 : NO^2 = 1 : 4 : 2 : 6$) on obtient une nouvelle dinitrochloro hydroxydiphénylamine qui engendrent par fusion avec du soufre et du sulfure alcalin un colorant brun de bonne solidité.

Digitized by Google

Préparation d'indophénolthiosulfonés au moyen des indophénols soufrés [*Soc. Ind. Chimique*] (E. P. 5168, 11 mars, 22 juill. 1901). Voy. B. F. 308669, *R. G. M. C.*, **5**, p. 200.

Productions de colorants soufrés allant du violet au bordeaux au moyen des aminoxyphénazines des safranols et des safraninones [*Cassella*] (E. P. 14836, 18 août 1900-20 juill. 1901).

Fabrication d'une matière colorante soufrée bleu pur [*Cassella*] (E. P. 14836, 18 août 1900-20 juill. 1901). Voy. B. F. 303107, *R. G. M. C.*, **5**, p. 90.

Fabrication d'une matière colorante soufrée bleu pur [*Cassella*] (E. P. 16247, 12 sept. 1900-13 juill. 1901) = B. F. 303524.

On introduit 25 k. de *p.*-diméthylamino -*p.* oxydiphénylamine (p. de f. 161-162°) dans un mélange chauffé à 90° C de 50 k. de sulfure de sodium crist., 12 k. 1/2 de S. et 10 l. d'eau. On élève la température à 110° et maintient 24 h. à 110-115° en renouvelant l'eau qui s'évapore. On évapore à sec ou bien dissout dans 500 l. d'eau et salée avec 50 k. de sel. Le colorant donne sur le coton un bleu pur analogue au bleu méthylène, solide à la lumière, aux acides et au chlore.

Ce beau colorant sulfuré purifié d'après le B. F. 305494 (R. G. M. C., **5**, 5122) *vient d'être mis sur le marché sous le nom de Bleu ciel immédiat.*

Colorants substantifs bleus et matières premières servant à leur préparation. [*Badische*] (E. P. 16998, 24 sept. 1900-27 juill. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 156, B. F. 306569.

Matières colorantes soufrées pour coton dérivant des 1.8 et 1.5 dinitro-naphtalène [*Meister*] (E. P. 19271. 27 oct. 1900-10 août 1901) Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 121, B. F. 304981.

Colorant sulfuré pour coton de nuance corinthe [*Act. Gesell.*] (E. P. 19667 2 nov. 1900-10 août 1901), Voy. B. F. 305031, *R. G. M. C.*, **5**, p. 121.

ANTHRACÈNE. — **Colorants vert-bleu de la série anthracénique** [*Badische*] (E. P. 9081, 16 mai 1901-11 mai 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 396, B. F. 301033.

Production de colorants et de produits intermédiaires de la série de l'anthracène [*Badische*] (E. P. 15185, 25 août 1900-25 juill. 1091). Voy. B. F. 292271, *R. G. M. C.*, **5**, p. 184.

Fabrication de nouvelle matières colorantes dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*] (E. P. 15391. 29 août 1900-27 juill. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 90, add. du 25 août 1900 au B. F. 243315.

Production de matières colorantes et de produits intermédiaires de la série de l'anthracène [*Badische*] (E. P. 10316, 5 juin 1900-25 mai 1901) = add. du 5 juin-24 sept. 1900 au B. F. 288511.

Les halogènes réagissent sur les monoalphylidoanthraquinone monosulfoniques pour donner des produits de substitution qui sont des colorants; ils peuvent en outre se condenser avec les amines aromatiques pour donner de nouvelles matières colorantes vert à vert bleuâtre que l'on peut par sulfonation transformer en produits plus solubles si nécessaire.

Ex. I : Délayer dans 200 l. eau, 10 k. ac. anilidoanthraquinone monosulfonique (préparé suivant B. F. 294887 par l'action de l'aniline sur un mélange de nitroanthraquinone monosulfo α et β) et ajouter à la température ordinaire 8 k de Br., agiter 12 h. et précipiter par NaCl ou KCl. On peut augmenter la quantité de brome à 12, 16 ou 32 k.

Ex. III: Faire bouillir 1 k. ac. bromanilidoanthraquinone monosulfo (préparé avec 16 k. de Br et 10 k. d'ac. anilido anthraquinone sulfo) avec 20 k. d'aniline jusque ce que la couleur ait tourné au vert-bleu et n'augmente plus d'intensité. Traiter la fonte à froid avec HCl étendu et filtrer le colorant. Pâte vert-noir; mieux soluble dans l'eau chaude que froide, teint la laine chromée en vert .

Ex. IV : On sulfone la couleur sèche préparée dans l'ex. III avec 20 fois son poids d'ac. sulfurique monohydraté à une douce chaleur.

BREVETS FRANÇAIS

Nouveau procédé de gravure pour rouleaux servant à l'impression de tissus et papiers peints, au gaufrage, à l'imprimerie, etc. [*Dejey*] (add. du 24 sept.-27 déc. 1900 au B. F. 301054).

La « réserve » métallique sur les rouleaux peut non seulement être produite par une couche de nickel ou de cobalt, mais également par un dépôt de fer ou de platine.

Production de noir d'aniline sur la laine et autres filaments ou fibres d'origine animale [*Bithmann*] (B. F. 308544, 27 févr.-4 juin 1901).

Ce ne serait pas la propriété réductrice de la laine, mais plutôt sa réaction alcaline qui représente l'obstacle insurmontable pour la teinture de la laine avec le noir d'aniline.

Aussi l'auteur traite la laine avec des acides en solution ou sous la forme de vapeur, de manière à ce qu'une absorption et une neutralisation de ces acides soit obtenue, avant d'imprégner les filaments avec la solution contenant le sel d'aniline. Cette saturation est sans inconvénient pour les filaments de la laine.

On chauffe pendant environ 1 h., la laine tout d'abord avec de l'acide dilué, par exemple 5 % SO^4H^2 ou une quantité équivalente de HCl. La laine ainsi traitée est alors introduite dans la solution contenant le sel d'aniline de la manière connue, cette solution contenant de préférence un peu plus que la quantité habituelle de chlorate de soude ou autre agent similaire d'oxydation. Ensuite a lieu le développement de la substance colorante par évaporation en suspension dans une chambre d'oxydation pendant quelques heures, et ensuite le traitement ultérieur avec le bichromate alcalin.

L'opération de teinture peut également être exécutée suivant le procédé actuel de saturation et neutralisation de la laine avec de l'acide, en ajoutant un chlorate ou autre agent similaire d'oxydation ou en amenant à la solution d'imprégnation la quantité nécessaire pour la saturation entière ou partielle.

La teinture de la laine au moyen de noir d'aniline deviendrait, par ce procédé, une opération aussi facile que la teinture du coton. (??)

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

BACILLE POLYCHROME ET ACTINOMYCES MORDORÉ, 1 vol., par le Dr J. THIRY, sous-directeur de l'Institut sérothérapique (Nancy, 1900).

Cette intéressante contribution à l'étude des organismes chromogènes se divise en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré au *bacille polychrome*. Cette bactérie, rencontrée dans les eaux de Nancy, paraît peu répandue. Elle est assez polymorphe et se colore par la méthode de Gram. Elle pousse mal à la température du corps et ne donne pas alors de pigment; on doit donc la cultiver aux environs de 20° pour bien étudier ses fonctions chromogènes. Elle attaque les sucres et l'amidon en produisant des acides, mais l'attaque est modérée et n'aboutit jamais à un dégagement gazeux. Les albuminoïdes (gélatine, sérum, fibrine, caséine...) sont peptonisés énergiquement en l'absence d'hydrates de carbone, faiblement en leur présence Le b-polychrome peut engendrer, d'une part, diverses couleurs (verte, bleue, violette, pourpre, etc.), susceptibles de diffuser dans les milieux de culture et, d'autre part, un pigment jaune, qui reste en général localisé aux colonies. Ce dernier offre peu d'intérêt; les autres, au contraire, ont été étudiés avec détail. On obtient la couleur verte (avec dichroïsme rouge) sur gélatine peptone — les tons bleu-violet, pourpre et rouge sur gélatine peptone glucosée — le pigment bleu de Prusse (parfois très foncé) sur pomme de terre modérément alcalinisée, — et la nuance jaune clair sur pomme de terre fortement alcaline. La fonction chromogène ne paraît pas susceptible d'éprouver des modifications durables. Les divers pigments diffusibles, qui ne doivent être considérés que comme des variétés chimiques d'une même secrétion colorée, sont solubles dans l'eau et l'alcool dilué; insolubles dans l'alcool absolu, les alcools méthylique et amylique, l'éther, le chloroforme, le xylène, le benzène, la glycérine, CS^2, etc... Les solutions vertes perdent leur dichroïsme rouge par addition de KOH et de NaOH et deviennent rouges par addition d'acides (elles se décolorent finalement, si l'acide est employé en excès) — les solutions violettes passent au bleu sous l'influence de KOH et NaOH et au rouge sous l'influence des acides — enfin NaOH et KOH verdissent les solutions bleues. tandis que les acides leur communiquent un ton violet, puis rouge. La matière colorante du b-polychrome se différencie nettement de celle que produisent diverses bactéries bleues ou violettes, déjà connues. Notons enfin qu'elle n'apparaît qu'au contact de l'air. Nous renvoyons au consciencieux travail de M. Thiry pour de plus amples détails, concernant ce curieux bacille appelé, sans nul doute, ainsi que le dit l'auteur, à devenir un « organisme d'étude » très utile.

Le second chapitre traite de l'*actinomyces mordoré*, isolé d'une angine. Il se caractérise, comme l'indique son nom, par l'aspect mordoré des cultures. Cet aspect est dû à la présence de cristaux lamellaires (métalliques par réflexion, violet améthyste ou pourpre par réflexion) qui recouvrent le milieu de culture ou se groupent autour des colonies. Le pigment secrété par l'a-mordoré est le seul qui, avec la pyocyanine (sécrétée par le bacille du pus bleu), puisse être isolé sous forme cristalline. Sa solution chloroformique offre une belle teinte pourpre. Si on verse un peu d'eau au-dessus de cette solution et qu'on ajoute de la soude, la couleur vire au bleu et vient se dissoudre intégralement dans l'eau. Par acidification, on régénère le colorant pourpre, qui passe à nouveau dans le chloroforme. L'a-mordoré ne forme de pigment qu'à l'air et aux environs de 20°.

Le troisième chapitre concerne la *diagnose du b-polychrome de l'a. mordoré et des micro-organismes bleus et violets*. M. Thiry classe provisoirement, comme il suit, les espèces actuellement connues, mais souvent décrites trop incomplètement par les bactériologues : 1° Groupe constitué par le *micrococcus cyaneus*, le *m-pseudocyaneus*, le *bacillus lacmus* ; 2° Groupe comprenant les bactéries bleues proprement dites : *b-cœruleus*, *b-pavoninus*, *b-indigonaceus*, *b-indigoferus* ; 3° Groupe comprenant les bactéries violettes proprement dites : *b-violaceus*, *b-janthinus*, *b-amethystinus*, *b-lividus* ; 4° *b-cyancofuscus* ; 5° *B-polychromogènes* (étudié dans le travail que nous analysons); 6° *Actinomyces violaceus* (l'a-mordoré doit être rapproché, comme le *b-mesentericus niger*, des organismes qui forment exceptionnellement un pigment violet comparable à celui du *b-violaceus*).

L'analyse précédente ne saurait malheureusement donner une idée exacte du travail considérable accompli par M. Thiry; travail personnel et critique serrée des nombreuses recherches des auteurs. Elle ne saurait non plus refléter la méthode rigoureuse, la clarté et la nouveauté de vues que l'on trouve d'un bout à l'autre de l'ouvrage.

M. N.

ERRATA

Page 199, 1re colonne, lignes 9 et 10, *au lieu de :* soit à la lumière, soit au lavage, est remarquable, *lire :* à la lumière est remarquable.

Page 199, 2e colonne, ligne 29, *au lieu de* : sur mordant de chrome, *lire* : sur mordant de tannin.

Page 239, 1re colonne, ligne 42, *au lieu de :* bitume de judée, *lire :* gélatine bichromatée.

Page 240, 2e colonne, ligne 41, *au lieu de :* frappé à 15° C., *lire :* frappé à — 15° C.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÉVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 59. — Tome V — 1er novembre 1901

NOTE SUR UN NOUVEAU SYSTÈME DE GRAVURE POUR ROULEAUX D'IMPRESSION, PAR PHOTOGRAPHIE AVEC ÉCRAN

Par M. Jos. DÉPIERRE, chimiste.

Dans la fabrication de l'indienne, il y a un facteur de haute importance et duquel dépend en grande partie la réussite. Nous voulons dire, la gravure des rouleaux. On sait combien celle-ci est délicate et, en même temps, quelquefois très onéreuse, puisque certains rouleaux peuvent coûter au delà de mille francs pièce, pour la simple gravure. On cherche donc, autant que possible, à simplifier les procédés, où on en imagine de nouveaux tendant à réaliser sur les méthodes connues, des économies, soit de temps soit de main-d'œuvre.

Il y a déjà longtemps que l'on avait essayé d'appliquer la photographie à la gravure des rouleaux, mais certains desiderata de l'impression avaient jusqu'ici fait échouer toutes les tentatives.

En effet, pour réaliser une bonne impression au rouleau, il faut autant que possible que la râcle qui enlève la couleur, porte toujours sur le rouleau pour que la gravure ne soit pas endommagée. Il est indispensable qu'il y ait suffisamment de hachures et de picots pour que la couleur fournisse convenablement à l'impression. La gravure ne doit pas être trop fine, car l'impression devient des plus difficiles et la résistance du rouleau à l'impression est d'autant diminuée.

Il a fallu trouver un moyen de modifier le dessin de façon à ce que, sans perdre de son caractère, il puisse être reproduit sur le cylindre dans des conditions telles, que la râcle puisse s'appuyer partout sur le rouleau, celui-ci ayant néanmoins des effets de relief et de profondeur indispensables à une bonne impression.

Ce moyen a été trouvé en combinant ensemble plusieurs procédés connus : ainsi la photographie combinée avec la plaque dite écran, l'emploi de la gélatine bichromatée et enfin, le rongeage et la morsure du métal comme celle que l'on emploie dans la zincographie.

Dans la méthode ordinaire, l'image est reproduite exactement comme on la voit, c'est-à-dire que les lignes, points, mats donnent des lignes, des points et des mats. Avec l'écran, le résultat est tout autre ; les points, traits ou surfaces sont décomposés en une infinité de picots, dirons-nous, qui forment une sorte de grain. Si nous employons le terme de picot, c'est pour fixer une idée, mais la forme peut être variée à l'infini, car, suivant le genre d'écran, le picot a des formes tout à fait particulières. Pour nous, la forme cylindrique du pois ou la forme du rectangle à bords arrondis représentent les meilleurs types des picots à employer. La nature de ces picots gros, moyens ou petits, mais à égale distance l'un de l'autre, donne une opposition de tons clairs ou foncés qui reproduisent fidèlement l'image, tout en laissant des points de repère qui, traduits en gravure, permettront à la râcle de passer sur tout le rouleau sans affecter celui-ci et sans nuire à l'effet général.

Pour réaliser pratiquement cette division de l'image, on prend une plaque de verre sur laquelle on trace au diamant des rayures diagonales ou horizontales de dimensions telles qu'il y en ait de trois à sept par millimètre ; ces rayures tracées, on les impreigne de noir. Pour avoir ensuite l'écran complet, on fait une des deux plaques identiquement pareille à la première et on superpose ces deux verres de façon à ce que les rayures se touchent. C'est ce qui constitue l'écran.

Les écrans se trouvent dans le commerce à toutes les grandeurs désirables, mais sont relativement très chers, car pour une pièce de, par exemple, 18 centimètres sur 24, ayant donc une surface de 432 c. car., le centimètre carré coûte environ 50 centimes. Nous aurons occasion dans un prochain article d'indiquer des modes de préparation divers d'écran que l'on peut faire soi-même et dans des conditions exceptionnelles de bon marché.

L'écran — lequel doit avoir exactement la

Digitized by Google

grandeur de la plaque à photographier — qui convient le mieux pour la gravure doit avoir de cinq à six rayures au millimètre. L écran se place devant la plaque sensible à une distance d'environ un millimètre et demi. En plaçant le réseau plus près, on obtient des épreuves plates, monotones et avec peu d'effet de lumière; dans le cas contraire, on obtient des clichés durs et ayant trop d'opposition. C'est l'emploi de cet écran qui constitue une innovation importante et c'est un fabricant de Bohéme, M. Rollfs qui a été le premier à l'appliquer (1). On photographie donc le dessin à graver avec un écran à diffraction (tramé, grainé ou autre, formant losange ou rectangle) ayant au moins cinq rayures, au plus six par millimètre; après les diverses opérations qu'exige la photographie; exposition à la lumière, fixage, etc., on enlève la pellicule de dessus la plaque (on peut aussi opérer directement sur une pellicule) et on sèche; le rouleau (ou la molette), bien tourné, est enduit à l'obscurité de gélatine bichromatée. Cette opération est excessivement délicate et, pour obtenir un bon résultat, il faut une couche d'une égalité absolue. Le succès dépend de cette opération.

Il existe plusieurs méthodes pour couvrir le rouleau, les deux procédés suivants ont été brevetés en Allemagne par M. Maemecke (D. P. 114924).

Première méthode. — On met le rouleau à recouvrir sur un tour — en face du tour est une vis qui se meut pendant que le tour marche. Sur cette vis est adapté un réservoir contenant la gélatine bichromatée, laquelle s'écoule régulièrement et goutte à goutte sur le rouleau; celui-ci tournant, le réservoir avance en laissant échapper un filet de liquide qui forme spirale sur le rouleau et qui s'égalise en séchant.

Deuxième méthode. — On place, d'une façon fixe, le réservoir à gélatine au-dessus du rouleau; puis celui-ci étant placé sur un tour à vis, le rouleau tourne lentement en même temps qu'il avance, la gélatine en tombant forme une spirale continue.

D'après des essais personnels, on peut aussi gélatiner le rouleau au moyen de cylindres transporteurs comme ceux employés pour encrer les rouleaux servant à l'impression sur papier à la continue. Il y a encore d'autres systèmes, trop longs à énumérer pour le moment.

Le rouleau bien sec, on colle la pellicule sur celui-ci, et pour qu'elle adhère convenablement, on l'enduit de matière grasse et on insole.

Relativement au cadrage, ou bien, il n'y a qu'un seul rapport et alors il faut opérer directement sur le rouleau. Dans ce cas, c'est un sujet qui est limité et dont les parties raccordantes peuvent et doivent être arrangées, dans le dessin déjà, de façon à ce que la jonction ne marque pas. Si, au contraire, c'est un petit rapport, celui-ci sera fait sur une molette, laquelle terminée sera rapportée sur ce rouleau autant de fois que le comporte le rapport de la molette à celui de la circonférence. Ainsi l'échantillon rose a un rapport en losange de 6 cm. 1/2 sur 7, soit 14 en hauteur, ce qui fait que le dessin est reporté quatre fois sur le rouleau, si celui-ci a 56 cm. ou trois fois s'il en a 42.

Quand le dessin comporte plusieurs rouleaux il va de soi qu'il faut faire autant de pellicules, et autant de molettes qu'il y a de couleurs à reproduire.

Après l'insolation nécessaire pour insensibiliser convenablement la gélatine, on enlève la pellicule, on lave à l'eau additionnée d'un peu de colorant, de violet méthyle par exemple pour mieux faire remonter l'image; puis on sèche et on passe à la flamme d'un bec de gaz qui charbonne. On ronge ensuite comme on ronge les rouleaux préparés au vernis pour la gravure au pantographe. Après lavage final, on donne un dernier polissage et le rouleau est prêt pour l'impression.

Ce procédé est plus économique que les procédés ordinaires, il est surtout remarquable pour la reproduction d'images, portraits, tableaux, etc, que la photographie seule produit avec sa valeur documentaire et son exactitude incontestable. On est également surpris de voir, qu'avec des écrans à six lignes, le fil du tissu éteint presque complètement les traces de l'écran, et même en observant le dessin à la loupe, il est très difficile de retrouver les traces des picots, le coulage occasionné par la pression et la couleur égalisant complètement l'impression.

LA RÉFRIGÉRATION EST-ELLE NÉCESSAIRE DANS LE MERCERISAGE DU COTON?

Par M. Léon LEFÈVRE.

Le traitement du coton par la soude caustique concentrée, pour lui communiquer du brillant, le mercerisage, en un mot, est devenu d'un usage courant dans l'industrie de la teinture. On le pratique aussi bien sur les pièces que sur les écheveaux, mais il s'en faut que dans les deux cas le résultat soit aussi satisfaisant au point de vue du brillant.

(1) M. Rollfs a pris en Belgique un brevet sous le titre suivant : N° 158160, *Production de molettes gravées en acier ou de rouleaux par moyen photographique avec l'aide de gélatine bichromatée*, 12 août 1901.

Digitized by Google

J'ai expliqué longuement le motif de cette différence dans l'article sur le mercerisage paru dans le *Numéro spécial de l'Exposition*, pages 137 et 140, j'y renvoie mes lecteurs pour ne pas me répéter. Il est une autre question relative au mercerisage dont j'ai eu l'occasion de m'entretenir avec quelques industriels; c'est la température à laquelle on doit merceriser. Certaines installations pour le mercerisage du coton comprennent en effet un appareil à froid pour abaisser la température de la soude caustique. 1° cet appareil est-il utile? 2° si même il a quelque utilité, est-il réellement indispensable pour arriver à un bon mercerisage.

Je penche pour la négative et je vais indiquer pourquoi. Je vais d'abord montrer que cette idée de refroidir la solution sodique pour le mercerisage doit provenir d'une interprétation inexacte des faits connus ou d'une extension injustifiée d'une observation exacte. J'indiquerai ensuite quel cas on doit faire, dans la pratique, de l'influence d'une basse température sur le brillant obtenu par le mercerisage.

Le fait connu, indiqué d'ailleurs très clairement dans le brevet français n° 259625, de Thomas et Prévost (*R. G. M. C.* 1897, p. 88), c'est que l'abaissement de température peut compenser, dans une certaine limite, la concentration de la soude, c'est-à-dire que, prenant par exemple de la soude à 15° B, on obtiendra avec elle le même résultat qu'avec de la soude à 35° C, à la condition de la refroidir à — 10°C. Voilà ce qu'ont dit Thomas et Prévost, je cite textuellement :

« A la température ordinaire, les solutions « alcalines doivent être très concentrées, ce « qui rend la manipulation difficile et augmente « le prix de revient. *Pour y remédier, nous « opérons à une température aussi basse que « possible.* On obtient, avec des solutions faibles, « les mêmes résultats qu'avec des solutions « concentrées. Ainsi à — 10°, une solution alca- « line de 10° B, donne les mêmes résultats « qu'une solution à 35° B, à 16° C.

Dans une addition à leur brevet principal (*R. G. M. C.*, 1897, page 89), les auteurs reviennent sur cette influence d'une bonne température.

« *Nous avons également mentionné que l'ac- « tion du mercerisage était d'autant plus « vive que l'action s'effectuait à une tempé- « rature basse.* Ainsi une solution de soude « caustique de 10 à 15° B ne mercerisa pas à « la température ordinaire; au contraire, si on « abaisse la température à 0° C et même au- « dessous, le mercerisage s'effectue rapide- « ment. »

La seule conclusion logique à tirer de ces faits était d'employer des lessives de faible concentration, en les refroidissant énergiquement s'il y avait économie, c'est-à-dire si la production au froid était moins coûteuse que l'augmentation du degré densimétrique de la soude. Le calcul devait varier selon les localités; là, on pouvait avoir avantage à refroidir, la soude coutant cher, ici au contraire, ce pouvait être l'inverse. En tout cas le choix était limité; on avait, à choisir entre le froid et une faible concentration de la soude, ou pas de froid, mais alors une soude concentrée était nécessaire.

Au lieu de cela on a dû probablement être frappé par une seule partie de l'affirmation de Thomas et Prévost, à savoir : *que l'action du mercerisage était d'autant plus vive que l'action s'effectuait à une température d'autant plus basse*, ou encore si on a tenu compte que cette affirmation s'appliquait à la soude de faible concentration, on a dû se dire qu'elle serait encore bien plus vraie, s'appliquant à la soude concentrée et que, par conséquent, pour avoir un mercerisage maximum, il fallait une basse température jointe à une forte concentration de la soude.

Or cette déduction est *inexacte*.

Il suffit, pour s'en convaincre, de jeter les yeux sur le tableau publié dans l'ouvrage de M. Gardner : *Die Mercerisation der Baumwolle*, page 113, et que nous reproduisons ici.

Rétrécissement du coton Makko, exprimé en pour cent, dans différentes concentrations de soude.

DENSITÉ DE LA SOUDE.	5° B.			10° B.			15° B.			25° B.			30° B.			35° B.		
Temps en minutes.....	1	10	30	1	10	30	1	10	30	1	10	30	1	10	30	1	10	30
Température.																		
2° C.....	0	0	0	1	1	1	12,2	15,2	16,8	19,2	19,8	21,5	22,7	22,7	22,7	23,5	25,8	24,7
18° C.....	0	0	0	0	0	0	8	8,8	11,8	19,8	20,1	21,1	21,2	22,2	22,5	23,5	21,0	21,1
30° C.....	0	0	0	0	0	0	4,6	4,6	6,0	19,0	19,5	19,0	18,5	19,5	19,8	20,7	21,0	21,1
80° C.....	0	0	0	0	0	0	3,5	3,5	9,8	13,4	13,7	14,2	15,5	15,1	15,5	15,0	15,2	15,4

Remarque. — Il est certain qu'en descendant à — 10°. les chiffres des deux premières colonnes eussent été beaucoup plus voisins de ceux des autres colonnes, qu'ils ne le sont pour une température de + 2.

De ce tableau, M. Gardner conclut justement que, pour obtenir le meilleur résultat dans la mercerisation, il faut une soude d'une densité *comprise entre 30 et 40° B, et operer entre 15 et 20° C.*

Voilà qui est net et exclut toute influence d'une

Digitized by Google

basse température pour les solutions concentrées de soude.

Voyons maintenant ce qui s'est passé dans la pratique et ce que l'on a pu y observer.

Je crois savoir que les « maîtres en mercerisage » MM. Thomas et Prévost n'ont *jamais* employé la refrigération de la soude dans leur travail industriel, et cependant ils obtiennent un brillant tout à fait remarquable, il est vrai qu'ils opèrent sur des cotons appropriés. Ce qu'ils ont indiqué dans leur brevet concernant l'influence d'une basse température sur le pouvoir mercerisant des solutions moyennement concentrées de soude, est le résultat d'expériences de laboratoire, elles n'ont jamais eu d'applications dans la pratique, et pour cause.

Je connais d'autres maisons pratiquant le mercerisage sur écheveaux et ayant monté des machines à froid ; après un court espace de temps elles ont renoncé à leur emploi, n'observant pas de différence dans les deux modes de traitement, et il doit en être ainsi.

Le mercerisage des pièces, réserves faites, sur le brillant obtenu, s'effectue comme celui des écheveaux avec de la lessive de soude marquant 35° B ; une température basse ne doit pas avoir plus d'influence. J'ai entendu dire, par un industriel effectuant le mercerisage des tissus, qu'il était indispensable de refroidir la soude qui, sans cela s'échaufferait. Je n'ai pu vérifier moi-même le fait, mais il m'étonne beaucoup. Théoriquement la combinaison de la cellulose et de la soude dégage de la chaleur ; mais cette quantité est faible et pratiquement elle ne doit avoir aucune influence étant donnée la quantité considérable de soude enlevée par le tissu et qui doit être constamment remplacée dans le bain. Cet afflux continuel et considérable de lessive neuve empêche tout échauffement anormal du bain.

Dans les établissements qui font eux-mêmes leur lessive par dissolution de la soude caustique solide dans l'eau, dissolution qui dégage beaucoup de chaleur, il est élémentaire de faire cette opération, quelques heures avant de se servir de la lessive en résultant, afin que la température puisse s'abaisser entre 15 et 20° C.

Enfin, dernière considération, qui lèverait tout doute s'il devait y en avoir, je ne connais pas d'expérience faite, devant témoins désintéressés, montrant une différence sensible dans le brillant obtenu avec de la soude marquant 35° B et refroidie aux environs de 0°, et cette même soude à une température de 15-20° C. Si une différence existe, elle doit être bien faible, et il faudrait examiner si elle compense les frais d'installation, d'entretien et la dépense de fonctionnement d'une machine frigorifique.

Car l'emploi de cette machine est indispensable pour refroidir la solution de soude que l'on ne saurait diluer par addition de glace.

L'examen des faits connus, les bons résultats obtenus par des industriels faisant d'excellent mercerisage sans refroidir la soude, tout, en un mot, me porte à penser que la réfrigération de la lessive caustique n'est pas indispensable pour obtenir un beau brillant sur coton par le mercerisage.

RÉACTIONS DU PRUSSIATE ROUGE ET DES CHLORATES SOLUBLES SUR LES SELS DE CHROME

Par M. G. SAGET.

M. Jeanmaire a observé que le prussiate rouge en quantités minimes, décomposait des quantités relativement considérables de chlorate de potasse ou de soude.

M. Prud'homme a constaté que la décomposition, si nette à l'ébullition, se produisait à la température ordinaire : ainsi, un échantillon de bleu cuvé clair est décoloré, en moins de 24 heures, par une solution froide de 100 gr. chlorate de soude, 10 gr. cyanure rouge dans 1000 gr. eau (*Mon. Scient.*, 1890, page 901).

Le chlorate de chrome seul, soumis à une ébullition prolongée, se décompose en donnant de l'acide chromique, mais la réaction est très lente. En présence de prussiate rouge, la réaction est beaucoup plus rapide.

En faisant bouillir ensemble, pendant une heure, une molécule de prussiate rouge, une molécule de chlorate de soude et une molécule de sulfate de chrome, en solution aqueuse, la liqueur, de verte qu'elle était avant l'ébullition, devient d'un vert bleu intense, et laisse déposer par refroidissement, un précipité de bleu de Prusse.

La liqueur filtrée analysée, renferme de l'acide chromique, des chlorures, un excès de ferricyanure et un sel ferrique : le ferrocyanure produit s'est précipité à l'état de bleu de Prusse.

Si on prend 1/10° de molécule de prussiate rouge au lieu d'une molécule entière, pour une molécule de chacun des autres corps, la liqueur devient olive au bout d'une demi-heure d'ébullition, et olive foncée au bout d'une heure.

Par refroidissement et repos, il se forme un léger dépôt verdâtre ; la liqueur renferme un excès de sel de chrome, un sel ferrique, des chlorures, de l'acide chromique, mais ne renferme plus de cyanure rouge.

En employant une demi-molécule de ferricyanure, les mêmes réactions se produisent, en même temps qu'un précipité d'un beau bleu verdâtre formé de bleu de Prusse et d'oxyde de chrôme se dépose par le repos de la solution après une heure d'ébullition.

Digitized by Google

L'oxyde de chrome précipité et en pâte, se transforme aussi en acide chromique par une ébullition prolongée dans le mélange oxydant de prussiate rouge et de chlorate de soude.

A froid la réaction se fait lentement.

Si pour une molécule de prussiate rouge et une molécule de chlorate de soude on emploie une demi-molécule d'oxyde de chrome en pâte, il se dépose, après une heure d'ébullition un précipité brun d'oxyde ferrique coloré légèrement par un excès d'oxyde de chrome non transformé. La liqueur filtrée renferme de l'acide chromique avec un excès de chlorate de soude et de prussiate rouge : elle ne renferme ni sels ferriques ni prussiate jaune.

En employant 1/10e de molécule d'oxyde de chrome pour une molécule de chacun des deux autres corps, la plus grande partie de l'oxyde de chrome est transformé en acide chromique après une heure d'ébullition.

En présence d'un alcali, l'oxydation de l'oxyde de chrome est beaucoup plus rapide, même à froid.

C'est ainsi que, dans l'essai ci-dessus, 1/10e de molécule d'oxyde de chrome est transformé complètement en acide chromique après vingt minutes d'ébullition, si on additionne le mélange d'un peu de soude caustique. Dans ce cas, il y a formation de prussiate jaune, provenant de la réaction secondaire du chromate neutre sur l'excès de cyanure rouge. (M. Prud'homme, *Mon. Scient.*, 1890, page 901).

ÉTUDES SUR LES COLORANTS OXYAZOIQUES SULFONÉS ET LEURS SELS (1)

Par M. P. SISLEY.

Ce travail a trait spécialement à l'étude de la *chrysoïne* (diazo de l'acide sulfanilique et résorcine), de *l'orangé II* (diazo d'acide sulfanilique et β-naphtol), de l'*orangé I*, isomère du précédent obtenu avec l'α-naphtol, du *ponceau 6R* ou *ponceau cristallisé* (diazo d'α-naphtylamine avec le sel G). Ces colorants se présentent dans le commerce à l'état de sels, de sodium généralement. Il était intéressant à divers points de vue et en particulier pour la théorie de la teinture d'isoler ces colorants à l'état de liberté, sous forme d'acides sulfonés.

Les acides libres de la chrysoïne et de l'orangé I déjà connus se préparent sans difficulté en décomposant à chaud par l'acide chlorhydrique dilué les matières colorantes purifiées.

ACIDE LIBRE DE L'ORANGÉ II. — Les solutions chaudes et concentrées de ce colorant ne commencent à être attaquées par HCl qu'à la concentration de 2, 5°/° d'HCl gazeux : la quantité d'orangé II décomposé est de 46, 2 °/₀. Cette proportion augmente d'une manière continue avec la concentration de l'acide et arrive à 97,4 °/₀ avec HCl à 20 °/₀.

Pour préparer l'acide libre à l'état de pureté on traite l'orangé II à l'ébullition pendant 10 minutes avec HCl à 20°/₀. Le précipité obtenu, séché à 90°, est traité par un mélange d'alcool et d'éther : on filtre et précipite l'acide libre par addition d'éther.

Il se présente en aiguilles cristallines de couleur brun rouge qui, à 120°, se transforment en acide anhydre, d'aspect mordoré, en perdant $4H^2O$.

L'acide libre de l'orangé II est très soluble dans l'eau : les acides minéraux le précipitent inaltéré.

Il se comporte comme un acide énergique capable de décomposer les solutions de sulfate de sodium. Cette propriété avait été déjà signalée, il y a un certain nombre d'années, pour quelques dérivés sulfonés aromatiques simples.

Sel de sodium de l'orangé II. — C'est le produit commercial : on peut le purifier en le faisant cristalliser dans l'alcool à 93°. On l'obtient ainsi en très belles lamelles cristallines, renfermant 2 1/2 H^2O.

La solution dans l'eau salée, faite à saturation et filtrée immédiatement, laisse déposer de fines aiguilles cristallines jaune citron, constituant un autre hydrate à $5H^2O$.

Sel de calcium de l'orangé II. — Se prépare facilement en précipitant une solution chaude d'orangé II pur par le chlorure de calcium, ou en faisant réagir ce dernier sur une solution de l'acide libre. Il cristallise dans l'eau en très jolies petites aiguilles rouge orangé, et est très peu soluble dans l'eau froide.

Sel de magnésium de l'orangé II. — Se prépare de la même façon que le sel de calcium et cristallise dans l'eau en petites aiguilles jaunes claires, renfermant $5H^2O$.

Sel de protoxyde de fer de l'orangé II. — Se prépare en faisant réagir l'acide libre sur le sulfate ferreux : petites aiguilles jaunes renfermant $5H^2O$.

Les sels de peroxyde de fer donnent un dégagement d'azote, avec une forte odeur de naphtoquinone et un précipité de sel ferreux. Le colorant est oxydé.

Sel d'aniline de l'orangé II. — S'obtient en traitant une dissolution de l'acide libre par la quantité théorique d'aniline ou en décomposant le chlorhydrate d'aniline par l'acide libre. Ce sel peu soluble à froid cristallise anhydre dans un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie d'eau.

ACIDE LIBRE DE LA CHRYSOÏNE. — On décompose 100 gr. de sel de sodium pur dissous dans 500 cc. d'eau à l'ébullition par 300 cc. d'HCl concentré. Par refroidissement, l'acide libre cristallise anhydre en petits cristaux gris d'acier. Il est très peu soluble dans l'eau froide et une très petite quantité d'acide minéral diminue sa solubilité d'une façon considérable.

Quoique moins énergique que l'acide libre de l'orangé II, il possède aussi la propriété de décomposer les sels minéraux en solution aqueuse.

Sel de sodium de la chrysoïne. — C'est le produit commercial : on l'obtient à l'état de pureté par cristallisation dans l'eau. Il se présente en magnifiques lamelles brunes et renferme $2\,1/2H^2O$.

Sel de potassium de la chrysoïne. — S'obtient en faisant réagir à chaud l'acide libre sur le chlorure de potassium et cristallise, avec $2\,1/2H^2O$, en belles lamelles analogues à celles du sel de sodium.

(1) Résumé du Mémoire paru dans le *Bull. Soc. chim.*, octobre 1901.

Digitized by Google

Sel d'ammonium de la chrysoïne. — Obtenu en faisant réagir à chaud le chlorure d'ammonium sur l'acide libre. Lamelles cristallines, semblables aux précédentes et renfermant aussi 2 1/2 H^2O.

Sel de calcium de la chrysoïne. — Obtenu en faisant réagir l'acide libre sur le chlorure de calcium, ou par double décomposition entre celui-ci et le sel de sodium de la chrysoïne. Lamelles analogues à celles des autres sels, avec 2 1/2H^2O. Le sel de baryum s'obtient de la même façon: un peu moins coloré que celui de calcium. Renferme 5 H^2O.

Sel de plomb de la chrysoïne. — Obtenu à partir de l'acide libre et de l'acétate de plomb, cristallise en écailles lamelleuses jaune brun: renferme 5H^2O.

Sel de zinc de la chrysoïne. — Obtenu avec l'acide libre et le sulfate de zinc. Lamelles microscopiques jaune brun, avec 5H^2O.

Sel cuivrique de la chrysoïne. — S'obtient en faisant réagir l'acide libre sur le sulfate de cuivre: renferme 5H^2O.

Sel d'aniline de la chrysoïne. — Action de l'aniline sur l'acide libre. Belles lamelles anhydres jaune brun.

ACIDE LIBRE DU PONCEAU CRISTALLISÉ. — Ni l'action de l'acide chlorhydrique concentré à chaud, ni celle de l'acide sulfurique concentré sur le sel de sodium ne permettent d'obtenir l'acide libre du colorant. Il faut décomposer le sel de calcium par l'acide sulfurique au sein de l'alcool bouillant.

L'acide libre cristallise en jolis petits cristaux rubis à reflets mordorés, renfermant 9H^2O.

Il est très soluble dans l'eau et les acides minéraux diminuent cette solubilité moins rapidement que pour l'acide libre de l'orangé II. Il décompose les sels minéraux, même en présence d'acide minéral libre.

Sel de sodium du ponceau cristallisé. — C'est le sel commercial purifié par cristallisation dans l'eau alcoolisée. Jolis cristaux mordorés, avec 7H^2O.

Sel de calcium du ponceau cristallisé. — S'obtient par double décomposition entre le sel de sodium et le chlorure de calcium, ou en faisant réagir l'acide libre sur ce dernier; petits cristaux mordorés à 7H^2O, peu solubles dans l'eau.

Sel de baryum du ponceau cristallisé. — En faisant réagir le chlorure de baryum sur l'acide libre, on obtient deux sels suivant la température ; à l'ébullition, il se forme un dépôt cristallin de sel anhydre: par refroidissement la liqueur filtrée donne une cristallisation d'aiguilles mordorées, renfermant 7H^2O.

Sel de protoxide de fer du ponceau cristallisé. — On fait réagir le sulfate ferreux sur l'acide libre du ponceau : aiguilles mordorées à 7H^2O.

Le fait le plus important, qui ressort du travail de M. Sisley, est que les acides libres des colorants oxyazoïques sulfonés sont des acides énergiques, capables de déplacer les acides chlorhydrique et sulfurique de leurs sels. Il sera intéressant de savoir comment ces acides libres se comportent en teinture vis-à-vis de la laine. L'expérience de M. Knecht sur la laine traitée au préalable à l'acide sulfurique et teinte ensuite en ponceau cristallisé se ramènera peut-être à une double décomposition. En tout cas, il sera curieux de voir si la théorie de la teinture par dissolution dans la fibre se trouve corroborée par l'emploi des acides libres et au moyen de quels arguments. M.

NOUVELLES COULEURS

BENZO-ÉCARLATE SOLIDE 8BS (*Bayer*).

Ce colorant direct pour coton fait suite aux marques 4BS et GS déjà connues. Comme elles, il se fait remarquer par une solidité relative aux acides; sa nuance est plus bleuâtre ; son mode d'emploi et ses autres propriétés sont les mêmes.

En impression, il se laisse ronger, assez bien par le sulfocyanure ou le lactate d'étain. Les blancs obtenus avec la poudre de zinc jaunissent à la longue.

BLEU POUR LAINE BRILLANT B EXTRA ET BLEU POUR LAINE SR EXTRA (*Bayer*).

Ces nouvelles marques sont destinées à remplacer les anciennes marques N extra et R extra. La nuance du bleu brillant B est pure et vive ; celle du bleu SR extra est plus terne, mais revient à meilleur compte. Pour obtenir une bonne résistance au frottement avec le bleu B extra, il faut maintenir longtemps le bain de teinture à l'ébullition.

Les deux colorants égalisent bien et montent facilement sur la laine, en bain bouillant de sulfate neutre de soude.

CYANINES A L'ACIDE B ET R (*Bayer*).

Elles se recommandent par leur solidité à la lumière et au décatissage; mais leur solidité au foulon laisse à désirer. Leur teinture s'effectuera sur bain de sulfate de soude; la nuance de la cyanine B se rapproche de celle de la sulfone cyanine GR extra, la cyanine R est un peu plus rougeâtre comme reflet mais est plus pure que la cyanine B. Ces colorants sont destinés principalement à la teinture de la laine en pièces.

BLEU NAPHTAMINE GE (*Kalle*).
(Échantillon n° 98.)

Sa nuance est plus verdâtre que celle du bleu naphtamine BE; elle n'offre pas d'intérêt en elle-même, mais, par diazotage sur la fibre et développement en β-naphtol, elle se transforme en bleu indigo bien solide aux alcalis et aux acides ainsi qu'au lavage. Ces qualités font recommander ce colorant pour la teinture du coton en écheveaux et de la bonneterie. Son procédé d'application est semblable à celui du

BLEU NAPHTAMINE BE (*Kalle*).
(Échantillon n° 97.)

C'est aussi un colorant diazotable sur fibre. La nuance directe gris bleu est transformée en bleu rougeâtre par développement en β-naphtol. Mêmes bonnes qualités que la précédente marque, pour la solidité aux lavages, aux alcalis et aux acides.

La teinture s'effectue 1 h., au bouillon, avec 4 % colorant, 20 % sel, et 2 % soude. On lave

Digitized by Google

et diazole, à froid, avec 5 °/₀ nitrite, 10 °/₀ HCl à 22° B., 25 °/₀ d'eau. On développe avec 2 °/₀ β-naphtol dissout dans 2 °/₀ soude à 40° B.

NOIR AU CHROME A L'ACIDE B ET G (*Bayer*).

Ce sont des colorants bien solubles, teignant la laine sur bain de sulfate de soude rendu fortement acide par l'acide sulfurique. Les teintes directes ont moins d'intérêt que les teintes chromatées, après teinture, on obtient alors des noirs d'une excellente solidité à la lumière et résistant bien aux alcalis, au foulon, aux acides et au soufrage.

Les noirs B et G ne teignent pas le coton, ils sont recommandés pour la teinture de la laine peignée, de la laine en bourre et de la laine en pièce.

NOIR NOUVEAUX BREVETÉS F ET B (*Kalle*).

Ils appartiennent à la série des *Noirs de Biebrich*. La marque B est plus bleuâtre que la marque E, les autres propriétés sont les mêmes pour les deux colorants.

La teinture s'effectue au bouillon (1 h.) sur bain de sulfate de soude (10 °/₀) et d'acide acétique (5 °/₀); on entre à 40°C. Les nuances obtenues sont solides au lavage et au savonnage, elles ne dégorgent pas sur le blanc.

NOIR THION BE (*Kalle*).
(Échantillon n° 101.)

C'est un colorant sulfuré teignant sur bain alcalin de sulfure de sodium et de sel. La nuance directe est bien noire, on la rend plus bleuâtre par un traitement, à 80-85° C., au bichromate de potassium et à l'alun. Il est bon de maintenir, pendant la teinture, la marchandise au-dessous de la surface du bain et bien exprimer et laver après teinture.

Les tissus se teignent aux jiggers, en donnant 8 à 10 passages dans un bain renfermant par litre : 15 gr. noir, 8 gr. sulfure, 20 gr. sel, et 3 gr. soude. Exprimer et rincer (*éch. n° 101*).

ORANGÉ TOLUYLÈNE R (*Bayer*).

Il se place à côté de l'orangé toluylène G; en teinte directe, il offre peu d'intérêt, mais, développé au benzo nitrol ou à la paranitraniline, il donne des nuances brun châtain, vives et solides au lavage. Son principal emploi sera dans la teinture des filés de coton.

La nuance directe est rongée en blanc par le sel d'étain et la poudre de zinc; après développement au benzonitrol seul, la poudre de zinc ronge la couleur en blanc.

BRUN SULFANILE P (*Kalle*).
(Échantillon n° 100.)

Colorant sulfuré teignant directement le coton en brun jaune sans aucun traitement ultérieur au chrome. Le bain de teinture est préparé avec 8 °/₀ de colorant, 50 °/₀ sel, 10 °/₀ soude et 5 °/₀ sulfure. On dissout le colorant dans ce dernier, et teint, 1 h., à 90-100° C.

On peut nuancer avec d'autres colorants soufrés ou les couleurs naphtamine que l'on ajoute au bain de teinture. Dans ce dernier cas il est prudent de passer au bichromate afin d'augmenter la solidité des couleurs naphtamines. Bonnes qualités de colorants soufré.

BRUN ECLIPSE 3G, BRONZE ECLIPSE,
OLIVE ECLIPSE G (*Geigy*).

Ils appartiennent à la série des colorants soufrés.

Brun éclipse 3G. — Il se dissout facilement et égalise bien. La teinture s'effectue sur bain de sulfate de sodium (20 gr. par litre), on maintient le bouillon 1 heure. Les teintes ne sont pas solides, pour qu'elles deviennent résistantes, il faut les traiter par du bichromate (1,5 °/₀) et du sulfate de cuivre (1,5 °/₀) en bain acétique (2 °/₀), 1/2 heure au bouillon.

Bronze éclipse, olive éclipse G. — On teint 1 heure au bouillon, dans un bain renfermant par litre, 1 gr. sulfure et de 5 à 10 gr. sulfate de sodium; les colorants montant déjà à froid il faut commencer à teindre à cette température en montant lentement au bouillon, les bains s'épuisent complètement.

Les teintes directes obtenues sont déjà solides, on augmente encore cette solidité par un traitement au bichromate et sel de cuivre. Les nuances deviennent un peu plus claires, et l'olive un peu plus bleuâtre.

Les tissus colorants peuvent être combinés avec d'autres colorants sulfurés ou avec des colorants basiques.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

INDIGO BLANC CRISTALLISÉ (Préparation de l'), par A. BING et F. RUNG (*Leipz. Färber Zeitung*, 1901, p. 422).

1° Une solution d'hydrosulfite (400 cm. c. bisulfite, 950 cm. c. eau, poudre de zinc et chaux) est neutralisée par le bisulfite jusqu'à ce que le papier au curcuma ne soit plus bruni. 1 gr. 033 d'indigo pur est chauffé dans un courant d'acide carbonique avec 100 cm. c. de cette solution d'hydrosulfite. Après quelques minutes il y a décoloration complète, en refroidissant il se forme des cristaux d'indigo blanc.

2° 50 cm. c. d'une cuve préparée avec 30 grammes d'indigotine, 30 grammes de soude caustique et 1 litre d'eau sont ajoutés goutte à goutte à un mélange de 50 cm. c. d'alcool et de 1 cm. 6 d'acide acétique glacial. En refroidissant, l'indigo blanc cristallise.

3° En réduisant de l'indigo avec de la poudre de

Digitized by Google

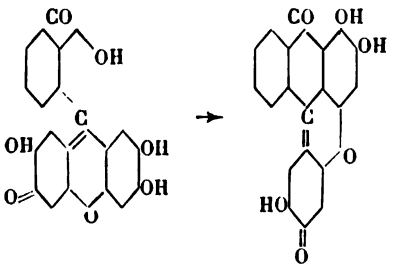
zinc en présence de chlorure de calcium on obtient également de petits cristaux. Les bonnes proportions sont les suivantes: 10 gr. d'indigo, 7 gr. de poudre de zinc, 60 cm. c. d'alcool, 15 cm. c. d'eau, 15 gr. de chlorure de calcium. Chauffer pendant 1 heure à l'ébullition, laisser refroidir.

OXYHYDROQUINONE (Diverses publications sur l') (*Ber.*, **34**).

Comme nous l'avons vu précédemment (*R. G. M. C.*, octobre 1901, page 247), le nouveau mode de préparation de l'oxyhydroquinone indiqué par Thiele, a permis à C. Liebermann d'obtenir une dioxyfluorescéine possédant les deux groupes oxy en position ortho, et d'étudier l'influence de ce groupement au point de vue tinctorial. Cet article de Liebermann a conduit d'autres chimistes à publier, à leur tour, le résultat de recherches antérieures sur le même sujet, et que nous résumons en un seul article.

J. THIELE et C. JAEGER (page 2617) préparent la dioxyfluorescéine comme Liebermann, mais la purifient avantageusement en la faisant cristalliser non pas dans l'alcool, mais dans l'acide chlorhydrique étendu ou à l'aide de sulfurique à 30 %. Ils préparèrent son sel d'ammonium et un tétra-acétate. Ils constatèrent que le brome agit sur la dioxyfluorescéine suspendue dans quatre fois son poids d'acide acétique glacial, avec formation d'un dérivé dibromé. Ils n'obtinrent pas de dérivé tétrabromé. Par condensation par l'acide sulfurique concentré, la dioxyfluorescéine se transforme en un corps que les auteurs désignent sous le nom de *violéine* (en raison de son analogie avec la cœruléine), et qui est soluble, avec une coloration violette, dans les dissolvants tels que le nitrobenzène, l'acide acétique glacial et l'aniline. La violéine fournit des sels bleu-indigo.

L'auteur s'explique cette formation par la réaction suivante, qu'il donne sous toutes réserves :



Le triacétate de violéine est soluble dans l'acide acétique glacial, l'acétone, le chloroforme, avec une coloration violet rouge intense.

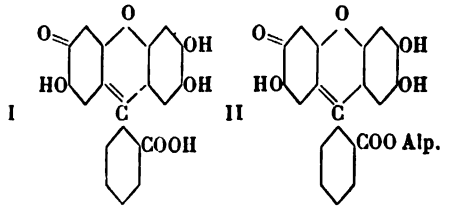
J. Thiele et C. Jaeger (page 2837) ont préparé un tribenzoate d'oxyhydroquinone fusible à 120°. D'après leurs recherches, l'acide nitrique agit sur l'oxyhydroquinone comme agent d'oxydation. Il agit de même sur son triacétate, et donne comme produit de réaction l'acide nitranilique. Mais si l'on nitre en présence d'une grande quantité d'anhydride acétique, la réaction se fait normalement, et le dérivé nitré ainsi obtenu, est fusible à 107-108°. Par saponification au moyen d'acide chlorhydrique, les auteurs préparèrent une nitrooxyhydroquinone se décomposant à 200-220°. Le brome réagit sur ce corps avec formation d'une tribromeoxyquinone, identique à celle décrite par Barth et Schreder, et fusible à 210°. Les auteurs, moyennant des conditions spéciales d'expérience, préparèrent une dibromenitrooxyhydroquinone à partir de la nitrooxyhydroquinone, et une tribrome oxyhydroquinone à partir de la tribromeoxyquinone.

L'oxyhydroquinone est susceptible de fournir un dérivé carbonique, fusible à 217-218° après commencement de décomposition vers 210°. Par réduction de l'oxyhydroquinone au moyen d'amalgame de sodium, MM. Thiele et Jaeger obtinrent enfin un corps, qu'ils identifièrent avec la dihydrorésorcine de Merling.

Le même fascicule des *Berichte* contient enfin à la page 2637 une notice de :

W. FEUERSTEIN et **M. DUTOIT**, qui obtinrent une oxyhydroquinone phtaléine en chauffant pendant 5 heures à 185-190°, une molécule d'anhydride phtalique avec deux molécules d'oxyhydroquinone. Cette phtaléine, comme la fluorescéine et la galléine, est capable de teindre sur coton préparé au tannin et au tartre.

Liebermann, des trois formules de constitution possible, tient, pour la plus probable, la formule I.

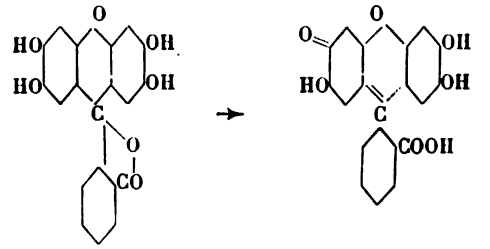


Les auteurs peuvent démontrer que c'est bien le cas, en vertu du raisonnement suivant :

1° Les auteurs ayant préparé un ester carboxylique, il est prouvé que le colorant contient un carboxyle.

2° Cet ester, donnant seulement un dérivé triacétylé, ne peut avoir que la structure II.

3° La ressemblance au point de vue tinctorial entre cet ester et la base mère ne permet pas d'admettre la transposition :

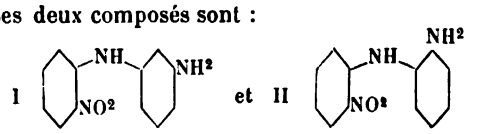


4° Si cette transposition ne se fait pas dans ce sens, elle peut se faire en sens inverse, par exemple en benzoylant cette phtaléine; mais les dérivés ainsi obtenus sont des *corps incolores*.

Suit, des mêmes auteurs, une notice sur l'estérification directe de la fluorescéine. M.-A. D.

NITROAMINODIPHÉNYLAMINES (Sur deux nouvelles), par **F. KEHRMANN** et **C. STEINER** (*Ber.*, **34**, 3089).

Ces deux composés sont :



I, fusible à 112° se laisse préparer par l'action de l'*o*.-nitrochlorbenzène sur la *m*.-phénylènediamine. Il fournit, par réduction, la **2. 3'**-diaminodiphénylamine correspondante (Voy., plus bas, l'isorosinduline n° 15).

Digitized by Google

II, fusible à 103°, s'obtient par l'action de l'*o.*-nitrochlorbenzène sur l'*o.*-phénylènediamine, aussi dans un courant d'acide carbonique.

M.-A. D.

ROSINDULINE (Sur les 14e et 15e isomères de la), par **F. KEHRMANN, OTT** et **MUESCH** (*Ber.*, **34**, 3092 et 3099).

Aucun des 13 isomères connus jusqu'ici ne possède le groupe NH^2, dans le noyau phénylique, lié à l'azote-azonium. L'auteur présumait que cette modification moléculaire ne devait pas influencer beaucoup la nuance, toutefois il lui a paru intéressant de rechercher comment se manifeste cette influence, et c'est pourquoi il entreprit la préparation des isorosindulines 14 et 15.

La condensation de la β naphtoquinone avec les diaminodiphénylamines, dont on croyait devoir attendre les meilleurs résultats, se trouve au contraire peu satisfaisante. Mais en partant de la **4** amino-β-naphtoquinone, la condensation se fait très nettement. Une fois le groupe amine du noyau phénylique acétylé, en enlevant le groupe amide du noyau naphtalique par « désazotation », puis saponifiant, on obtient les composés désirés. Que le groupe amide du noyau phénylique, soit d'abord attaqué par le radical acétyle, cela est prouvé par le fait, qu'en éliminant les autres groupes NH^2, et saponifiant, on obtient, non pas la rosinduline elle-même, mais un isomère inconnu.

Les auteurs pratiquent la « désazotation » en traitant le diazoïque par le chlorure de fer, puis en décomposant le sel ainsi formé.

L'isomère *n° 14* fut étudié par MM. **KEHRMANN** et **OTT**, et obtenu à l'état de bromure sous forme de poudre cristalline d'un rouge brun, non cristallisable dans l'eau. La couleur de sa solution dans l'acide sulfurique concentré est le violet, mais cette couleur passe au jaune d'or par addition d'eau. Ce corps est dépourvu de fluorescence.

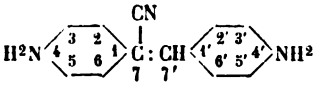
L'isomère *n° 15* a été préparé par MM. **KEHRMANN** et **MUESCH** en utilisant la **2. 3'**-diaminodiphénylamine de Kehrmann et Steiner (Voy. plus haut), à l'état de bromure : poudre brun foncé, cristallisable dans peu d'eau sous forme de croûte cristalline brun rouge. Le sel cristallisé dans l'alcool se présente en grains brun-jaune, à éclat métallique vert, peu solubles dans l'alcool et l'eau. La couleur de la solution sulfurique est le violet. Dépourvu de fluorescence.

La comparaison des spectres de ces deux corps avec celui du phénylnaphtophénazonium met un peu en relief l'influence exercée par le groupe amine du noyau phénylique. C'est chez l'isomère 14, que cette influence se fait le plus sentir. La position en para relativement à l'azote-azonium augmente la faculté d'absorption des rayons peu réfrangibles.

M.-A. D.

CYANSTILBÈNE (Sur quelques bases diamines isomères dérivées du 7), par **MARTIN FREUND** (*Ber.*, **34**, 3104).

L'auteur a observé que le **4, 4'** diamino-**7**-cyanstilbène :



se comporte comme la benzidine et le *p.*-diaminostilbène, et est, comme eux, capable de donner des colorants tétrazoïques substantifs. Ils obtiennent ce composé en réduisant le produit de condensation du cyanure de *p.*-nitrobenzyle avec la *p.*-nitrobenzaldéhyde. Les *p.-p*, *m.-m*, et *m.-p.*-diaminostilbènes, combinés avec l'acide aminonaphtoldisulfonique H donnent, le premier: un bleu profond ; le second : un rouge-bleu, et le troisième une nuance intermédiaire entre ces deux couleurs. Cette gradation est la même chez les colorants obtenus par copulation avec l'acide naphtoldisulfonique R.

Dans un article suivant, page 3109, du même fascicule, l'auteur prépare à partir de l'aldéhyde *p.*-nitrosuccinique et du cyanure de *p.*-nitrobenzyle et réduction, le *di-p.-aminophényl-cyan-buta-diène* ($H^2N.C^6H^4.CH:CH.CH;C.C^6H^4.NH^2$), base analogue à la précédente, mais où 4 atomes de C, séparés les uns des autres, remplacent les deux noyaux benzéniques. Cette base présente des propriétés semblables, et fournit avec l'acide aminonaphtoldisulfonique H, sur coton non mordancé, un bleu superbe, très résistant à la lumière, à la lessive, et aux acides.

M.-A. D.

BLANCHIMENT

BLANCHIMENT DE LA LAINE (Les avantages du peroxyde dans le) (*Leipz. Färber Zeitung*, 1901, p. 394).

Lors du blanchiment de la laine par les peroxydes, la matière colorante contenue dans la fibre est détruite en donnant des produits d'oxydation solubles à l'eau qui peuvent donc facilement être éliminés de la fibre. Ni une oxydation, ni une réduction ne peuvent faire revenir la nuance jaunâtre de laine non blanchie.

En blanchissant au moyen de l'acide sulfureux, la fibre retint non seulement le colorant à l'état réduit, mais aussi un peu de cet acide ; un réducteur, qui peut réagir sur bien des matières colorantes lors de la teinture. La laine ne reste pas blanche, elle jaunit après quelque temps : la matière colorante de la fibre s'oxyde au contact de l'air.

TEINTURE

MYTHYLÈNERÉSORCINE (La) comme mordant pour les colorants basiques, par **A. NEWJADOMSKY** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 293).

C. Favre a constaté que la méthylènerésorcine obtenue par l'action de la formaldéhyde sur la résorcine, peut être employée comme mordant pour les colorants basiques et qu'elle les fixe même mieux que le tannate d'antimoine. (*Bull. de la soc. indust. de Mulhouse*, 1901, p. 127, *R. G. M. C.*, 1901, p. 180).

Newjadomsky donne les résultats d'essais qu'il a faits avec ce produit : La formation de la méthylénerésorcine, en chauffant la formaldéhyde avec une solution de résorcine, dure environ 25 minutes; elle est accélérée quand on y ajoute différents sels. Outre les sels indiqués par Favre, l'auteur mentionne le chlorure de zinc, l'émétique et les sels d'aluminium; les carbonates favorisent la formation du goudron.

Pour la teinture, on foularde les tissus de coton avec une solution de résorcine, contenant de la formaldéhyde et du bisulfite de soude. Les propor-

Digitized by Google

tions indiquées par Favre donnent un bain qui contient un précipité après 1 h. à 1 h. 1/2, tandis que la recette suivante permet de conserver le bain pendant 2 à 3 jours.

500 c.c. sol. de résorcine à 0,2 %.
20 — formaldéhyde 40 %.
10 — bisulfite de soude 21° B.

Pour fixer la méthylène résorcine. Favre abandonne le tissu pendant environ 60 heures; on obtient le même résultat en vaporisant pendant quelques minutes.

Pour opérer rapidement on peut même directement teindre en bain bouillant, à cette température la formaldéhyde se condense avec la résorcine.

Les nuances obtenues avec la méthylènerésorcine sont plus foncées qu'avec le tannate d'antimoine et plus solides au savon, mais pas à la lumière. Les enlevages se font difficilement.

En impression, l'auteur n'a pas encore obtenu de bons résultats.

GÉLATINE (Substitution de la) à l'albumine pour fixer les pigments insolubles et les couleurs d'aniline sans mordants, par MM. **FÉLIX BINDER** et **CHARLES SUNDER**, pli cacheté déposé le 14 août 1897 (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 330).

Nous avons obtenu la coagulation en vaporisant une heure des couleurs à la gélatine (colle forte de qualité moyenne), contenant les produits suivants :

Carbonate de soude (4 % du poids de la gélatine),
Acétate de soude (5 % du poids de la gélatine),
Hydrate d'alumine,
Hydrate de chrome,
Hydrate ferreux,
Carbonate ferreux,
Oxyde de cuivre,
Carbonate de cuivre,
Oxyde manganeux,
Carbonate de magnésie,
Tannate de zinc,
Hydrate stanneux,
Hydrate stannique,
Acétate de plomb.

L'addition de corps gras (huiles végétales et minérales, vaselines) accroît la solidité et l'éclat des colorations.

Les composés du cuivre, du fer, du manganèse, et le tannate de zinc ternissent les nuances; le carbonate de magnésie épaissit peu à peu les couleurs d'impression et finit par les coaguler.

Les alcalis caustiques ne provoquent pas la fixation.

L'*acétate de zinc* nous a donné les meilleurs résultats. Ce sel permet de préparer des couleurs qui se conservent très bien à froid et qui se coagulent entièrement sous l'action d'un passage de 4 minutes dans le petit vaporisage Mather et Platt.

Ce fait nous a permis de réaliser les réserves sous noir d'aniline, qui s'obtiennent généralement en fixant les pigments ou les colorants à l'albumine.

Voici la composition de l'*épaississant-réserve*, auquel nous ajoutons les pigments, ou les colorants artificiels susceptibles de se combiner aux albuminoïdes :

25 % colle { 50 gélatine sèche,
50 épaississant adragante à 19 %,
Cuire le mélange 6 heures.
10 % acétate de zinc cristallisé,
15 % acétate de soude cristallisé,
20 % oléine.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **L. BAUMANN** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 329).

Vous avez renvoyé à mon examen une note de MM. Félix Binder et Charles Sunder, sur la « Substitution de la gélatine à l'albumine pour fixer les pigments insolubles et les couleurs d'aniline sans mordants ».

Ces messieurs remplacent l'albumine, produit d'un prix relativement élevé, par de la colle forte de qualité moyenne, additionnée de certains composés métalliques devant en provoquer la coagulation.

Ils ont essayé successivement une série d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates et d'acétates, et se sont arrêtés à l'acétate de zinc, qui leur a donné les meilleurs résultats. J'ai suivi leurs indications pour faire quelques séries d'essais d'impression sur noir Prud'homme; les nuances obtenues sont très vives, le prix des couleurs d'impression est moins élevé que celui des couleurs préparées avec de l'albumine; par contre, la solidité des laques ainsi fixées est inférieure à celles des laques fixées au moyen d'albumine.

PHOSPHATES ALCALINS (Actions des) sur les mordants de chrome, par MM. **FÉLIX BINDER** et **CH. ZUNDEL**, pli cacheté déposé le 16 janvier 1900 (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 332).

Le présent pli a pour but de prendre date d'une fabrication de demi-réserves sur mordants de chrome.

Le procédé se base sur la propriété qu'ont les phosphates (ortho-, pyro-, méta-) alcalins de rendre les mordants de chrome partiellement réfractaires à la teinture.

On prépare le tissu en sulfoacétate de chrome, on imprime parallèlement trois solutions épaissies, dont chacune contient l'un des phosphates; on fixe à la vapeur une minute et on dégomme en carbonate de soude, à chaud. L'ortho-phosphate fait virer le mordant de chrome au vert-pomme, le pyro-phosphate au violet grisâtre, le métaphosphate au vert sale,

Après teinture en gallocyanine, on compare les parties imprimées avec le fond et l'on remarque : que le pyro-phosphate dégrade le plus, le métaphosphate sensiblement moins, l'ortho-phosphate presque pas.

Ce procédé permet d'obtenir des blancs se détachant sur fond foncé avec contre-fond dégradé.

Le mode opératoire est le suivant :

1° Foulardage en sulfo-acétate de chrome;
2° Impression de l'objet en blanc à l'acide citrique;
3° Fixation à la vapeur à 100°, une à deux minutes;
4° Surimpression du contre-fond au pyro-phosphate de soude;
5° Deuxième fixation à la vapeur, avec une durée réglée d'après la dégradation voulue;
6° Dégommage en carbonate de soude ;
7° Teinture;
8° Chlorage, savonnage et finissage.

Tous les colorants teignant l'oxyde de chrome sont applicables à ce genre, surtout quand on se contente

Digitized by Google

de fonds sans blanc. La durée et la température du bain de teinture doivent être surveillées de près, pour assurer la bonne mise à point de l'effet camaïeu.

Le pyro-phosphate de soude se prête à une autre application intéressante :

On foularde le tissu en un bain contenant un ou plusieurs colorants au chrome, avec addition d'acétate de chrome et de borax. (Les mélanges à base de bleu d'alizarine s'y prêtent particulièrement.) On imprime le pyro-phosphate et on fixe à la vapeur. Le lavage fait disparaître *partiellement* la matière colorante aux parties imprimées. Les enluminages s'obtiennent suivant le procédé connu, à l'aide de rongeants au chlorate et prussiate.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **CAMILLE SCHOEN** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 331).

Vous m'avez chargé d'examiner le pli cacheté déposé par MM. F. Binder et Ch. Zundel, concernant des effets de mi-rongeants obtenus sur mordants de chrome au moyen du pyro-phosphate de soude.

Les essais que j'ai faits ont confirmé les indications données par MM. Binder et Zundel.

En imprimant sur tissu mordancé au bisulfite de chrome à 8° B., une couleur contenant 40 gr. de pyro-phosphate de soude par litre, on obtient un effet de mi-rongeant très accentué, que ne donnent, à poids égal, ni le phosphate de soude ordinaire ni le méta-phosphate.

N'ayant relevé aucune antériorité à ce procédé, je vous propose, messieurs, de voter l'insertion au Bulletin du pli déposé par MM. Binder et Zundel.

IMPRESSION

ENLEVAGES (Les) sur bleu indigo (*Leipz. Färber Zeitung*, 1901, p. 401, 411).

Presque dans tous les procédés d'impression, on employait les réserves avant les rongeants. Ces réserves contiennent en général des corps insolubles, de la terre de pipe, de la paraffine, etc., qui doivent préserver le tissu du contact de la matière colorante. Il est évident que dans ces conditions on ne peut facilement obtenir des dessins fins; en employant les rongeants, cet inconvénient est éliminé.

Rongeants blancs.

Sous l'action de matières oxydantes, tel que l'acide azotique, l'acide chromique, le chlore, etc., l'indigo est oxydé en isatine, donc décoloré. Tous ces oxydants ne peuvent être imprimés sur la fibre, ou bien ils seraient réactifs en présence de matières organiques (épaississant etc.,) ou ils attaqueraient les rouleaux.

Thomson passait les pièces dans un bain contenant 60 gr. de bichromate de potasse par litre, exprimait, séchait à l'abri de la lumière directe et y imprimait une couleur contenant principalement de l'acide oxalique épaissi par de l'amidon grillé; dans d'autres recettes on y ajoute encore du sulfate de plomb et de la terre de pipe pour rendre la couleur consistante. L'acide oxalique met l'acide chromique en liberté qui oxyde immédiatement l'indigo. Puis Thomson passait les pièces dans un bain bouillant contenant de la craie.

Plus tard Mercer s'est basé sur les propriétés oxydantes du ferrocyanure de potassium en présence d'alcali. Les pièces étaient passées à travers un bain contenant du ferricyanure, puis on y imprimait de la soude caustique.

Ce procédé a donné de bien meilleurs résultats en opérant de la façon suivante : Imprimer sur la pièce du ferricyanure, puis passer en soude caustique. La couleur contient 25 à 37 °/₀ de ferricyanure de potasse.

Recette :

a. 1310 gr. amidon blanc.
15 k. eau.
2 — 250 eau d'adragante.
4 — 375 ferricyanure de potassium.
b. 1 lit. 3/4 eau de gomme.
1 — 3/4 eau.
875 c.c. soude caustique 34° B.

Ce procédé présente l'avantage de ne pas affaiblir la fibre.

En 1869, Camille Koechlin modifie le procédé de Thomson de la façon suivante : Il imprime du chromate sur le tissu bleu, puis il passe en bain acide.

Recette :

a. 215 gr. bichromate de potasse.
215 — carbonate de soude cuit.
875 — eau.
515 — british gum.
b. 875 — acide sulfurique 2° B.
165 — acide oxalique.
9 lit. eau.

Le carbonate de soude transforme le bicarbonate en chromate neutre, qui est bien plus soluble; de cette façon on peut arriver à un rongeant contenant jusqu'à 475 gr. de bichromate au litre. Il est essentiel de ne pas employer plus de chromate qu'il n'en faut pour oxyder l'indigo, car autrement la fibre est affaiblie.

Réserve bleue sous rongeant blanc.

Pour obtenir certains effets on tâche d'empêcher l'action du rongeant en employant une réserve. Dans l'ancien procédé Thomson au bichromate on employait des alcalis, la potasse, le carbonate de soude, l'acétate de soude, de la craie, du phosphate de soude, etc. pour neutraliser l'acide. Dans le procédé de C. Koechlin on emploie des corps qui réagissent sur l'acide chromique, du bisulfite de soude, du sel d'étain, de l'arsénite de soude, c'est-à-dire des réducteurs.

Rongeants jaune et orange.

La réserve jaune au chlorate de plomb, employée par Walter Crum a été transformée en rongeant par Mercer. Crum imprimait sur le tissu une réserve contenant du sel de plomb et du sel de cuivre; dans la cuve d'indigo les oxydes de ces sels se fixaient sur la fibre et étaient transformés en chromates lors du bain au bichromate. Pour obtenir de l'orange, on passait les pièces dans un bain bouillant contenant de la chaux.

Les rongeants ne contiennent plus de sel de cuivre, uniquement de l'acétate et du nitrate de plomb. Lors du passage en bain acide, il y a fixation de sulfate et d'oxalate de plomb sur la fibre, puis ces sels sont transformés en bichromate par un passage en un bain contenant du bichromate de potasse.

Digitized by Google

Rongeants rouges.

Le premier rongeant rouge a été employé par Basile à Rouen; le procédé ressemble à celui de Thomson pour le blanc. Les pièces sont passées au bichromate, puis on y imprime une couleur contenant de l'acétate d'alumine, de l'acide azotique et oxalique. Suivait un passage en bain ammoniacal pour fixer l'alumine et teinture en alizarine.

On peut aussi séparer le tissu bleu en ferricyanure, puis y imprimer de l'aluminate de soude fortement alcalin, enfin teindre en alizarine.

Les deux procédés ne peuvent être employés que pour des bleus moyens.

Jusqu'en 1873 toutes les variations sur fond bleu de cuve consistaient en blanc, jaune orange, bleu clair et noir d'aniline. En cette année, Camille Koechlin trouva un procédé, qui permet d'obtenir toutes les nuances voulues sur fond bleu.

Le principe du procédé est le suivant: Koechlin imprime sur la pièce une couleur à l'albumine contenant un chromate. Lors du passage en bain acide, l'acide chromique formé détruit l'indigo, l'albumine est coagulée et fixée sur la fibre avec le colorant qui lui est incorporé. Sans ce procédé on ne peut employer que des colorants et des laques persistants aux acides. Le cinabre, le jaune et l'orange de chrome, le vert Guignet, le noir fumée et l'ocre permettent d'arriver à presque toutes les nuances.

La difficulté de mélanger l'albumine du bichromate a été éliminée par Koechlin en y ajoutant de l'ammoniaque, qui transforme le bichromate en chromate neutre ne coagulant plus l'albumine.

Recette pour rouge :

1325 gr. cinabre.
1 lit. 750 épaississant.
350 gr. albumine d'œufs.
Épaississant :
7/8 lit. gomme adragante.
545 gr. bichromate.
325 — ammoniaque. Dissoudre, puis ajouter
875 — albumine de sang.

Scheurer a observé que les acétates donnent la réaction de Mercer en présence de ferricyanure lors du vaporisage; Jeanmaire a obtenu le même résultat avec les carbonates et bicarbonates.

Bloesch remplace, dans le procédé de Mercer, l'alcali par l'hydroxyde et le carbonate de plomb en vaporisant.

Récemment les frères Koechlin ont employé un rongeant jaune et orange, en imprimant un mélange de nitrate de plomb et de ferricyanure sur fond bleu et séchant à 30° C.; l'indigo est rongé et l'oxyde de plomb se fixe sur la fibre.

ENLEVAGES (Les) dans l'impression (*Leipz. Färber Zeitung*, 1901, p. 367 Voy. *R. G. M. C.*, p. 251.

Rongeants au ferrocyanure.

Recette A (vaporisage court):

22 lit. 5 eau.
4 k. amidon.
9 k. 5 dextrine.
10 — ferrocyanure de potassium.
20 — sel d'étain.
22 lit. 5 sol. de gomme.
22 — 5 sol. d'acide tartrique.

Recette C (vaporisage long):

360 lit. d'un rongeant composé de :
27 — acétate d'étain 20° B.
4 k. 500 amidon.
12 — dextrine.
1 — 750 acide citrique, plus
90 lit. du rongeant au ferrocyanure-A.

Le plus grand nombre des colorants, qui tirent directement sur fibres végétales, sont réduits par ces rongeants, spécialement les couleurs diamine.

Dans certain cas, on peut obtenir un blanc en employant les rongeants aux sels d'étain : le rouge titane donne un jaune, de même les benzobruns et toutes les couleurs dérivées de la primuline. Tous ces produits dérivent de colorants jaunes inaltérables aux sels d'étain.

L'indoïne, le naphtindone, le bleu d'acarnéine et le jaune d'alizarine TS, qui dérivent de la safranine ou d'un colorant basique copulé au β-naphtol, etc., sont également rongés par les sels d'étain, en donnant la nuance du colorant basique primitif.

APPRÊTS

CHARGE DE LA SOIE (Procédé pour reconnaître la), par M. **AUG. ROMANN** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 328).

La charge de la soie est devenue d'un usage tellement général qu'il n'est pas impossible de la trouver dans les tissus importés directement des pays producteurs. Les charges les plus usitées sont celles à l'étain, à l'alumine et au tannin.

Pour reconnaître la charge à l'étain, on avait recours, jusqu'à présent, à l'incinération : la soie non chargée se carbonise avec flamme, tandis que la soie chargée se carbonise sans flamme.

Les tissus de soie chargés à l'étain présentent, après le décreusage et l'avivage, un aspect tout différent de celui des tissus non chargés; le craquant est moindre, le savon d'étain ou d'alumine donne un toucher poisseux qui, en imperméabilisant la fibre, la rend impropre à la teinture et surtout à l'impression.

Pour arriver d'une manière prompte à reconnaître la charge à l'étain ou à l'alumine, je procède par voie de teinture en alizarine avec addition de craie. Les échantillons prélevés sur les pièces avant ou après décreusage sont passés en eau chaude, teints, lavés et savonnés. Les échantillons non chargés gardent une teinte rosée, tandis que les autres sont d'un orangé plus ou moins rougeâtre, suivant les proportions d'alumine.

En ayant comme type, pour un tissu déterminé, une charge connue, on peut arriver, par la pratique, à reconnaître la charge approximative d'après la teinte obtenue.

La charge au tannin se reconnaît en traitant le tissu avec une solution d'un sel ferrique qui donnera les réactions connues avec les différentes matières tannantes.

Digitized by Google

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 11 septembre 1901.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, C. Favre, G. Forel, R. Hæffely, E. Nœlting, A. Romann, A. Thierry-Mieg, C. Vaucher, F. Weber, A. Wehrlin, C. Weiss, E. Wild, F. Oswald ; total : treize membres.

M. C. Riegler, chimiste, à Moscou, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après correction des erreurs suivantes (voir *R. G. M. C.*, p. 227, 2e col.) : page 227, ligne 40, lire : M. Mura, chimiste, à Troyes ; page 228, ligne 56, lire : Voici la traduction du pli cacheté de MM. Geigy, par M. Freyss ; même page, lignes 62 et 63, supprimer : de ces corps, et lire : les analyses et les propriétés permettaient...

Succédané de la gomme Sénégal. — La Société a demandé à M. Stelzer un échantillon du produit qu'il propose. L'examen de cette gomme est confié à M. Oscar Scheurer.

Réserves aux sulfite et bisulfite de soude sous rouge de paranitraniline. — M. Henri Grosheintz donne lecture de son rapport sur le pli de M. Tigerstedt. Ce document étant antérieur à la publication de M. Paul Richard, la priorité du procédé doit lui être attribuée (1). — Le comité se rallie aux conclusions du rapport dont l'impression est votée.

Indigo vapeur, fixation par vaporisage au moyen de soude et de british gum. — M. Grosheintz demande l'impression d'un extrait du pli de M. Paul Wilhelm, suivi de son rapport. Le procédé de M. Wilhelm, s'il est effectivement rendu pratique comme l'affirme son auteur, est intéressant à deux points de vue : la résolution d'une question délicate de vaporisage et le parti que tire l'auteur des propriétés réductrices de la dextrine pour désoxyder l'indigo.

Les dextrines du commerce renferment toujours du glucose. M. Grosheintz a constaté que la dextrine purifiée réduit l'indigo. Ce n'est donc pas au glucose seul, impureté de la dextrine commerciale, que l'on emprunte ses propriétés réductrices : la dextrine elle-même entre en jeu dans la réaction. — Le comité vote l'impression de la note de M. Grosheintz.

La séance est levée à 6 h. 1/2.

Séance du 9 octobre 1901.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, F. Binder, J. Dépierre, C. Favre, G. Forel, Ch. de la Harpe, E. Nœlting, C. Schœn, Ed. Steiner, A. Thierry-Mieg, C. Vaucher, A. Wehrlin, C. Weiss, E. Wild, F. Oswald : total : quinze membres.

(1) *La forme sous laquelle est présentée cette décision est ambiguë, elle demande un complément indispensable. La priorité — au sens littéral du mot — appartient à M. Tigerstedt sans contestation ; mais cette priorité résultant d'un pli cacheté, c'est-à-dire d'un document* inédit *que M. Paul Richard ignorait, la découverte de celui-ci n'en reste pas moins existante, et dans la bibliographie, les noms de MM. Tigerstedt et P. Richard devront, en toute justice, être mentionnés ensemble.* (N. D. L. R.)

M. Kostanecki, professeur à Berne, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Succédané de la gomme Senégal. — Le produit, envoyé par M. Stelzer, a été examiné par M. Oscar Scheurer. Le résultat de cet examen est consigné dans le rapport suivant, adressé par le rapporteur au comité, qui en approuve les termes.

Thann, 7 octobre 1901.

« Messieurs,

« Vous m'avez chargé d'examiner un produit qui vous a été adressé par M. le Dr Stelzer, de Charlottenburg, sous le nom de *Gummi-Surrogat* et qu'il propose comme substitut de la gomme arabique dans les divers emplois industriels.

« Voici les caractères chimiques et physiques du produit de M. Stelzer :

« Il répand une odeur de formol et a l'aspect d'un empois ordinaire, incolore, légèrement translucide.

« Il est insoluble dans l'eau, soit froide, soit chaude, et ne s'y divise pas.

« La teinture d'iode lui communique une coloration bleu foncé.

« Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

« La solution de tannin le précipite en le coagulant.

« *Conclusion.* — Le *Gummi-Surrogat* de M. Stelzer est un empois de fécule ou de manioc, dont l'emploi est limité à ceux de ces produits eux-mêmes.

« Comme M. Stelzer n'avait pas indiqué le *poids* de son *Gummi-Surrogat*, je n'ai pas déterminé sa contenance en matière sèche.

« OSCAR SCHEURER. »

Charge de la soie. Moyen de reconnaître l'étain. — Le comité, après avoir pris connaissance du procédé de M. Jules Persoz, vote l'insertion de sa note au procès-verbal :

Procédé pour reconnaître rapidement par voie humide, la charge à l'étain dans une soie,

Par M. JULES PERSOZ.

Messieurs,

Dans le Bulletin de juillet dernier de la Société, se trouve la description d'un procédé, indiqué par M. Aug. Romann, pour reconnaître la charge à l'étain ou à l'alumine d'une soie. L'auteur recommande un essai de teinture en alizarine, avec addition de craie. Ce moyen a l'avantage de permettre entre les pièces écrues, dits *pongées*, importées de l'Extrême-Orient, une sélection rapide, de manière à n'accepter pour la teinture ou l'impression que les tissus exempts de charge.

A ce propos, je crois devoir rappeler que, depuis longtemps, les teinturiers dégraisseurs de Paris, ayant journellement à mettre en couleur ou en noir des robes de noces, recherchent d'une manière analogue, par une teinture en *bois de campêche*, les charges à l'étain que ces étoffes peuvent contenir et que la présence de l'alumine se trouve révélée en même temps.

J'ai utilisé cette méthode, il y a cinq ans, d'une façon en quelque sorte officielle, lors d'une expertise que m'avait confiée la Justice de paix du XIme arrondissement de Paris. Un échantillon du tissu en

Digitized by Google

litige, teint en campêche, figurait à mon rapport, daté du 28 mai 1896.

Le procès, plaidé devant toutes les juridictions, eut, à l'époque, un grand retentissement parce qu'il servit à trancher une question de principe importante, à savoir si l'on devait faire remonter aux fabricants de tissus eux-mêmes la responsabilité des accidents survenus, lors des teintures ultérieures, en raison de la charge incorporée à ces tissus. Les intéressés firent, d'ailleurs, imprimer et distribuer le rapport à plusieurs milliers d'exemplaires.

Le moyen d'investigation au campêche, comme celui à l'alizarine, suppose que les échantillons à essayer sont blancs ou peu colorés. Ces procédés ne sont, évidemment pas applicables avec des soies noires ou des nuances foncées.

Faisant allusion à la méthode générale d'analyse, M. Romann a soin de rappeler que : « Pour reconnaître la charge à l'étain, on avait recours, jusqu'à présent, à l'incinération. »

Le moment m'a donc paru opportun de faire connaître à la Société le tour de main que j'emploie, depuis une quinzaine d'années, pour rechercher la charge à l'étain dans toutes sortes de fils et tissus de soie du commerce, en évitant justement cette incinération qui oblige à procéder à une analyse souvent délicate.

Dans un tube d'essai on introduit une petite quantité de la soie à expérimenter et on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution de la matière organique et des mordants ou charges métalliques qui peuvent l'accompagner a lieu presque instantanément. On fait bouillir pendant quelques instants, pour assurer mieux cette dissolution. On étend d'eau, on filtre, s'il est resté quelques grumeaux ; enfin, on éprouve le liquide par l'hydrogène sulfuré. S'il y a de l'étain, on obtient aussitôt le précipité jaune caractéristique. L'essai ne demande pas plus de cinq minutes.

Lorsque la soie à analyser est noire, on peut, afin de suivre mieux l'opération, commencer par enlever la plus grande partie de la couleur, mais ce n'est pas indispensable.

Noir campêche sur naphtolate de soude. — M. Langer, dans son pli cacheté, n° 459, du 21 décembre 1896, donne la recette d'un noir qu'il applique sur tissu préparé en naphtol. Ce noir renferme une forte dose de chlorate de potasse ; le mordant employé est le nitroacétate de chrome à 30° B, obtenu par réduction du bichromate par la glycérine en présence d'acides nitrique et acétique.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Fred.

Réserve bleu de Prusse sous azoïques. — M. Langer a fait ouvrir un pli cacheté, n° 944, du 21 décembre 1896, dans lequel il décrit la recette d'un bleu de Prusse, réservant le plaquage en azoïques.

Ce bleu diffère du bleu de Prusse ordinaire en ce qu'il renferme plus d'acide oxalique.

L'auteur réclame la priorité de cette application sur celle qui a été faite du même procédé de M. Marius Richard.

Cette question est renvoyée à l'examen de M. Frey.

Réserves sous couleurs vapeur sur laine. — Le pli cacheté n° 635, déposé le 3 décembre 1890, par M. René Koechlin, contient un procédé de réserve à la poudre de zinc et un choix de couleurs qui se prêtent à ce genre de fabrication.

Le comité charge M. J. Dépierre de l'examen du pli de M. René Koechlin.

Traitement électrolytique des minerais de cobalt et de nickel. — Le pli cacheté n° 663, déposé le 19 juin 1891, par M. Le Roy, décrit un procédé applicable aux minerais de cobalt oxydés que l'on rencontre principalement en nouvelle-Calédonie ; il est basé sur la solubilité des protoxydes CoO et NiO, à *l'état naissant*, dans les solutions ammoniacales des sels d'ammonium et sur l'insolubilité relative des oxydes de fer et de manganèse dans ces conditions.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. E. Wild.

Production sur laine de fonds noir d'aniline, brun de phénylène-diamine gris à l'acide gallique ou au tannin, rouge ou cuivre à l'alizarine et réserve au sel d'étain sous certains de ces fonds. — Pli n° 629, du 10 septembre 1890, d'Horace Koechlin.

Pour le noir d'aniline : foularder la laine chlorée en sulfate d'aniline, sécher, imprimer un mélange de bichromate de potasse et de nitrate de fer.

Pour le bleu : foularder la laine chlorée en chlorhydrate de diamidodiméthylanifine et α-naphtol, imprimer du bichromate de potasse et sécher.

Pour le brun : comme pour le noir en remplaçant le sulfate d'aniline par le sulfate de paraphénylène-diamine.

Pour le gris : plaquer en acide gallique, tannin ou cachou et surimprimer de pyrolignite de fer.

Pour le rouge et le cuivre : plaquer en alizarate ou en nitroalizarate de soude, imprimer un sel d'alumine ou de chrome et vaporiser 2 minutes au Mather et Platt.

Comme enlevage sur certains de ces fonds, l'auteur a employé le sel d'étain, de 300 à 1 500 grammes par litre suivant le dessin.

L'examen de ce pli est remis à M. C Favre.

Antimoine. Rapport de M. Frey. — Le comité, après avoir entendu lecture du rapport de M. Frey sur l'antimoine, adopte ses conclusions et vote l'insertion de ce travail au procès-verbal.

Rapport de M. Frey sur la lettre de M. Bagh.

Messieurs,

Le comité de chimie m'ayant prié d'examiner une lettre de M. Bagh, concernant l'emploi, dans l'industrie, du lactate double d'antimoine et de chaux, je viens vous soumettre le résultat de ce travail.

La lactate double d'antimoine et de chaux, qui porte, dans le commerce, le nom d'antimonine, sert, depuis quelques années, à la fixation des couleurs basiques au tannin. Nous employons ce produit, depuis environ deux ans, dans les mêmes proportions que l'émétique, et nous avons toujours été satisfaits des résultats obtenus. Comme l'antimonine donne une dissolution légèrement colorée, il est prudent de ne pas s'en servir pour des nuances très claires. Nous employons également l'antimonine pour l'article tannin rongé à la soude caustique et teint en couleurs basiques et toujours dans la même proportion que l'émétique.

M. le D. Franz Düring (*Färb. Zeit.* et *R. G. M. C.*, 1901, t. 5, p. 233), a fait un travail complet sur l'antimonine et M. Bagh y trouvera tous les renseignements techniques qui pourront l'intéresser.

En résumé, la lactate double d'antimonine et de chaux peut être employé, à proportion égale, à la place du tartre double d'antimoine et de potassium, et comme l'antimonine coûte environ 50 % de moins que l'émétique, son emploi dans l'industrie va se généraliser.

A. Frey.

Digitized by Google

Le comité charge M. Wehrlin de préparer un rapport de chaque séance du comité de chimie destiné à être lu à la séance mensuelle de la Société industrielle et à être publié dans les procès-verbaux des réunions générales.

La séance est levée à 6 h. 3/4.

ROUEN. — *Séance du 12 avril 1901.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. J. Reber, Balanche, Besselièvre, Emile Blondel, Gascard père, Hoffmann, Kohn, Michel, Piequet, Charles Reber, Witz.

Absents et excusés : MM. Baumann et Kopp.

Le bureau transmet au comité une notice nécrologique sur notre collègue, M. Louis Durand, de la maison Durand et Huguenin, de Bâle; le comité s'associe cordialement aux sentiments de profonds regrets exprimés par l'auteur et ceux qui ont adressé un dernier adieu au savant chimiste, à l'homme sympathique qu'aimaient et estimaient tous ceux qui l'ont approché.

M. F. Kopp s'excuse de ne pouvoir assister à la séance et demande que l'on remette à une prochaine réunion l'examen et la discussion de la lettre qu'il a adressée au sujet d'un ouvrage présenté au concours de prix. Le comité lui donne satisfaction.

M. Michel entretient le comité du kaolin qu'il a eu mission d'examiner. Il a fait à ce sujet un rapport dont la lecture est remise à la prochaine séance.

La séance est levée à 6 heures 1/4.

Séance du 10 mai 1901.

Sont présents : MM. J. Reber, président; Benner, Blondel, Balanche, Kohn, Lancesseur, Ch. Reber, Piequet, Kopp, Le Roy.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

M. le président donne lecture d'une lettre de notre collègue, M. Jules Garçon, faisant hommage à la société industrielle du *Traité des applications de la chimie*, dont il est l'auteur. Le comité adresse ses vifs remerciements à M. J. Garçon et ses félicitations pour son initiative. Une commission composée de MM. Benner, Piequet, et Ch. Reber, est nommée pour examiner le tome premier de cet ouvrage, actuellement paru, et pour rendre compte de son examen. M. Jules Garçon fait également hommage à la bibliothèque de la société industrielle des ouvrages suivants : *Manuale del Tintore*, par Roberto Lepetit, et *Ashort history of the progress of scientific chemistry*.

MM. Blondel et Balanche entretiennent le comité des travaux préparatoires du congrès des sociétés savantes, techniques et industrielles. Le congrès se tiendra du 19 au 24 août prochain. Tout permet d'espérer qu'il réussira brillamment et constituera un succès nouveau pour la société industrielle. Le comité de chimie félicite MM. Blondel et Balanche, les distingués président et secrétaire général du congrès; il invite les membres du comité à participer très effectivement aux séances et aux travaux du congrès.

M. Le Roy signale au comité un article « premier Paris » paru dans le *Petit Journal* du 9 mai, sous la signature de l'éminent (?) publiciste scientifique Emile Gautier, article reproduit par nombre de journaux. Il y est parlé de la Société industrielle de Rouen au sujet de la proposition de différenciation des drogues toxiques usitées en économie domestique, émise à la séance du 2 mars 1900 par le secrétaire du comité, et parue sous forme de note dans notre bulletin. Les différents journaux indiqués expriment le regret que cette mesure de préservation publique ne soit pas encore appliquée. L'exemplaire du *Petit Journal* du 9 mai est remis au comité pour être versé aux archives de la société.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Production d'un nouveau 2. 7. amino-naphtol-monosulfonique [*Man. Lyon.*] (B. F. 309924, 13 avr -11 juill. 1901).

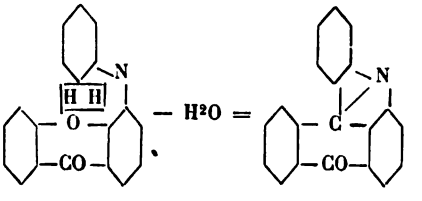
Le **2. 7.** amino-naphtol, traité à 15°C, avec SO^4H^2 à 66° B, ou même à 90 °/₀ donne quantitativement un disulfo peu intéressant; il se combine difficilement aux diazo et les colorants formés sont ternes et peu solides. Chauffé à 100°C, en diluant l'acide de la sulfonation, il perd un groupe SO^3H et fournit un monosulfo que l'on sépare par cristallisation du disulfo non transformé.

Quantités à employer: 50 k. **2. 7.** amino-naphtol; 500 k. SO^4H^2 à 66°B, 12 h. à 30° C. Ajouter 50 k. d'eau et chauffer 24 h. à 100°C. Diluer fortement; filtrer, laver et dissoudre dans 500 k. d'eau chaude avec quantité éthéorique de CO^3Na^2. Par refroidissement le sel cristallise.

Production de nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'anthracène [*Bayer*] (B. F. 309612, 2 avr.-4 juill. 1901).

Les α-alphylamino-anthraquinones, traités par les agents déshydratants, se transforment en substances plus basiques de la série de l'acridine.

Ex : On chauffe à 150°C : 10 k. α-*p*.-toluido-anthraquinone (action de l'α-mononitro-anthraquinone sur la *p*.-toluidine) avec 200 k. SO^4H^2 à 70 °/₀ jusqu'à solubilité en olive dans SO^4H^2. On verse dans l'eau et filtre. La réaction aura lieu d'après le schéma :



Production de dérivés de la série anthracénique [*Bayer*] (B. F. 310585, 6 mai-13 août 1901).

Les dinitro-anthraquinones traités par des alphylaminés se transforment en dialphylamino-anthraquinones. En modérant la réaction, soit par dilution dans la pyridine, l'alcool, ou en ne chauffant pas au point de l'ébullition de l'amine, on pourrait remplacer seulement un seul groupe nitro.

Ex : 10 k. **1. 5.** dinitro-anthraquinone, 100 k. p. toluidine, 25 k. pyridine, sont chauffés 1 h. d'ébullition. On laisse refroidir, filtre, s'il est nécessaire pour enlever de petites quantités de ditolyldiamino-anthraquinone, et verse dans HCl dilué. La mononitro-mono *p*.-tolylamino-anthraquinone, cristallise.

Digitized by Google

Fabrication des sels alcalins de substances aromatiques ayant un radical oxhydrile [*Stᵉ v. Heyden*] (B. F. 310478, 2 mai-8 août 1901).

On fait agir les phénols (30 p.) et l'hydrate de chaux (14 p.) sur un sulfite alcalin (40 p.). On agite le tout dans 200 parties d'eau, et chauffe peu de temps. Il se précipite du sulfite de chaux et par filtration on a une solution de phénate de chaux. Ce procédé trouve son emploi dans la fabrication des phénols par fusion des sulfo avec des alcalis, pour enlever le sulfite de soude formé.

Procédé pour rendre les phénols solubles [*Act. gesell. theer. ind.*] (B. F. 309807, 10 avr.-10 juil. 1901).

Le lysol est une dissolution savonneuse de crésols, qui a l'inconvénient, avec les eaux calcaires, de donner un savon de chaux qui se précipite en entraînant le crésol.

Les sulfonates et disulfonates des corps de l'huile d'anthracène peuvent remplacer avantageusement le savon pour dissoudre les crésols, les solutions n'étant pas précipitées par les sels métalliques.

On sulfone 100 k. phénanthrène du commerce, à 100°C, avec 200 k. SO^4H^2. Après 4 h., on sépare les sulfo du reste non dissout et on les verse dans l'eau salée. La masse cristallisée est filtrée, pressée, au besoin redissoute et reprécipitée pour la purifier, et, sans la sécher, on la mélange avec le crésol : 200 k. sulfo, 250 k. crésol et assez d'eau pour former 1000 litres : on chauffe pour dissoudre s'il en est besoin et on filtre.

Production de dérivés biphényliques [*Ullmann*] (B. F. 307467, 25 janv.-1ᵉʳ mai 1901).

On décompose à basse température les diazoïques aromatiques *o.* substitués par le cupro-chlorure.

CELLULOSE. — **Fabrication de l'hydro-cellulose au moyen d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium** [*Fabrik. R. Stamer*] (B. F. 309759, 2 avr.-8 juill. 1901).

On chauffe à 60-70°C, 100 k. cellulose effilochée et 800-1000 k. ac. chlorhydrique 21°B, puis on ajoute en agitant 1 à 2 k. chlorate de potassium par petites portions de 10 à 15 gr. en 1 h.-1 h. 1/2. L'hydrocellulose est essorée, séchée et pulvérisée. L'action de HCl exigerait au moins plusieurs heures (Giraud), une plus grande quantité de chlorate donne de l'oxycellulose (Vignon),

Fabrication d'une hydrocellulose acétylée [*Fabrik R. Sthamer*] (B. F. 308506, 26 févr.-3 juin 1901).

100 p. hydrocellulose sont mélangées à 350 p. ac. acétique glacial, et on ajoute 350 p. chlorure d'acétyle, la réaction dégage de la chaleur; quand elle diminue, on ajoute de petites quantités de sulfurique concentré ; agiter et chauffer à 60-70° C, jusqu'à ce que la bouillie épaisse devienne liquide et se dissolve dans l'alcool. On précipite par l'eau, comprime et lave à plusieurs reprises. On purifie en dissolvant dans 10 p. d'alcool et filtrant. Par évaporation, il reste une pellicule transparente insoluble dans l'eau, mais la solution elle-même n'est pas précipitée par l'eau.

Traitement de la viscose pour en faire des produits utiles [*Viscose syndicat*] (B. F. 309548, 30 mars-3 juill. 1901).

La viscose brute renferme des sous-produits : carbonate et sulfocarbonate de sodium, qui empêche son emploi dans beaucoup de circonstances.

On la purifie bien par un traitement à l'acide acétique, qui n'attaque pas la cellulose xanthate de sodium mais transforme en acétates, les autres sels alcalins présents. La réaction doit se passer dans l'eau salée ou dans l'alcool; le composé de cellulose se précipite à l'état de sel alcalin, on le turbine et on le presse. On augmente le degré de pureté du tissu en le lavant à l'eau salée avant de le presser. La viscose ainsi purifiée, peut servir à des usages auxquels le produit brut ne convient pas.

CELLULOID. — **Préparation d'une composition similaire au celluloïd** [*Zuhl*] (B.F. 309962, 15 avr.-11 juil. 1901).

On remplace le camphre par des éthers inorganiques de naphtol ou de phénol (phosphate de naphtyle, borate de phényle, etc.).

Préparation d'une composition similaire au celluloïd [*Zuhl*] (B. F. 309963, 15 avr.-11 juill. 1901).

On remplace le camphre par les éthers de l'acide oxamine. Ces éthers ne teinteraient pas le celluloïd et dissoudraient bien la nitrocellulose.

Préparation d'une composition similaire au celluloïd [*Zuhl*] (B. F. 308372, 22 févr.-29 mai 1901).

Remplacement du camphre par l'anhydride phtalique, son éther éthylique ou la phtalone.

Préparation d'un corps similaire au celluloïd [*Zuhl*] (add. du 15 avr.-19 juill. 1901 au B. F. 308372).

Emploi, en place de l'ac. phtalique, des éthers de la phtalamine-aliphatique ou alphylée.

Préparation d'une composition similaire au celluloïd [*Zuhl*] (B. F. 310942, 18 mai-27 août 1901).

Emploi de benzène ou de naphtalène chlorée ou chloronitrée, ou chloro-aminé en place de camphre.

PARFUMS. — **Nouveaux corps dénommés Pseudoionone et ses diverses transformations avec leur application industrielle, notamment en parfumerie** [*de Laire*] (add. du 10 avr.-19 juill. 1901 au B. F. 229683).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière** [*Badische*] (B. F. 307424, 24 janv.-30 avr. 1901).

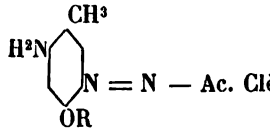
Le tartrazinogène (phénylpyrazolone carboxylé venant de l'action de la phényl-hydrazine sur l'éther oxalylacétique) s'unit, sur la fibre avec le diazoïque de la primuliné en donnant des nuances orangées solides.

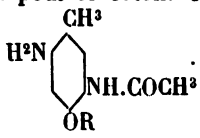
Nouvelles mat. color azoïques et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Bayer*] (add. du 7 mars-12 juin 1901 au B. F. 297367).

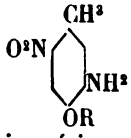
Préparation de dérivés asymétriques de la guanidine et formation de colorants azoïques. Ils ressemblent à ceux préparés avec les dérivés symétriques.

Digitized by Google

Production de mat. color. directes pour le coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 307719, 1er févr.-8 mai 1901).

Les colorants : 

sont directs pour le coton. On les prépare soit en partant de : 

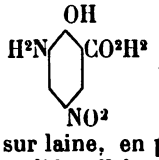
; et saponifiant ou de 

et réduisant. Les colorants formés sont isomériques.

En employant comme 3e terme le β_1-amino-α-naphtol-β_3-sulfo, on a bleu noirâtre qui diazoté sur fibre et développé en β-naphtol, devient noir bleuâtre stable.

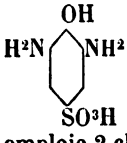
Avec le β_1-naphtol-β_3-sulfo, on a un bleu foncé qui par diazotation et développement en β-naphtol forme un bleu indigo.

Production de colorants nouveaux dérivant de l'amino-nitro-salicylique [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 307740, 1er févr.-8 mai 1901).

Les azoïques : 

+ péri-amino-naphtol-sulfo donne sur laine, en présence des sels de cuivre, des bleus solides. Il faut pour cela OH et NH² en ortho, le groupe nitro en *para* de OH, sans cela on a des violets, et enfin OH et CO²H aussi en *ortho* pour former des laques.

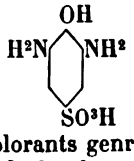
Production de colorants disazoïques au moyen de *m.*-diamino-phénol-sulfo susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*] (B. F. 308000, 9 févr.-15 mai 1901).

Au lieu de combiner au tétrazo de la base : 

, 2 mol. d'un même chromogène, on emploie 2 chromogènes différents.

Les colorants obtenus teignent la laine en nuances allant du violet rouge au bleu verdâtre visant au bleu ou au vert par un traitement au chromate.

Colorants disazoïques au moyen de *m.*-diamino-phénol-sulfo susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*] (B. F. 308558, 24 févr.-4 juin 1901).

La base : 

se laisse tétrazoter sous forme de colorants genre brun Bismarck et se combine à 2 mol. de chromogène en donnant des colorants teignant la laine en nuance variant du violet rouge au bleu verdâtre, virant par chromatage au bleu ou au vert solide.

Colorants rouges tirant sur mordants [*Badische*] (B. F. 307573, 1er avr.-3 juill. 1901).

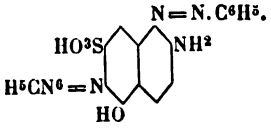
Les colorants : $\begin{array}{l} C^6H^4 - N = N.\ C^6H^3 \begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \\ | \\ C^6H^4 - N = N - X \end{array}$

dans lesquels X = **1. 3.** naphtolsulfo, ou ses dérivés aminés ou sulfonés en β sont plus résistants au foulon et plus vifs que ceux dérivés des isomères **1. 4.** et **1. 5.** ou **1. 4. 6.** et **1. 4. 8.** La position de SO^3H en **3** par rapport à OH est caractéristique. On retrouve son influence dans les amino-naphtol sulfo.

Nouvelles mat. col. disazoïques, trisazoïques et polyazoïques au moyen de l'amino-naphtolsulfo 2.5.7. [*Ind. chim.*] (B. F. 309688, 4 avr.-6 juill. 1901).

L'aminonaphtol-sulfo **2.5.7.** fournit contrairement à des assertions contraires, des colorants disazoïques primaires qui possèdent des nuances claires, orangé, rouge violet et bleu, convenant non seulement pour la laine, mais teignant aussi directement le coton. En outre, ces colorants résistent aux acides, aux alcalis et certains au chlore.

Ex. : 24 p. amino-naphtolsulfo **2.5.7.** sont dissoutes dans l'eau avec la quantité nécessaire de CO^3Na^2 ; on ajoute 30 p. acétate dissoute et 5 p. acétique à 40 %. A la solution refroidie, on ajoute le diazoïque venant de 9 k. 3 aniline. Le monoazoïque se forme en peu de temps ; on rend la masse fortement alcaline par CO^3Na^1 et on y verse, vers 10° C. une solution de diazobenzène correspondant à 9 k. 3 aniline. Le tétrazo se forme immédiatement, il est peu soluble à froid, plus à chaud et teint le coton en rouge orangé. Sa formule serait :



Nouvelles mat. col. azoïques dérivées de l'ac. picramique [*Picard*] (B. F. 310145).

On prépare les sels de cuivre des colorants azoïques dérivés de l'ac. picramique, au moyen de cuivre ammoniacal, et on se sert en teinture des sels ainsi préparés.

Production de colorants monoazoïques teignant la laine par l'addition de sels de cuivre en nuances bleues [*Act. Gesel*] (B. F. 310410. 30 avr.-6 août 1901).

On diazote le sulfo du **4** chloro 2 amino-phénol et combine avec le **1.8.** amino-naphtol **3.6.** ou **2.4.** disulfo.

Production de nuances rouges sur laine [*Act. Gesel.*] (B. F. 310508, 3 mai-8 août 1901).

On teint la laine, en bains renfermant des sels de cuivre, avec les azoïques dérivés de l'*o*-amino-phénol, ou de ses dérivés nitrés chlorés sulfurés et des naphtolsulfo. De cette façon il n'y a pas de changement de nuance, comme cela arrive quand on traite ultérieurement par les sels métalliques.

Fabrication de nouveaux composants azoïques et des matières colorantes azoïques [*Cie Par.*] B. F. 309794, 9 avr.-9 juill. 1901).

Le **2. 5. 7.** aminonaphtolsulfo (23 k. + 5 k. CO^3Na^2 + 220 k. d'eau) par une ébullition de quelques

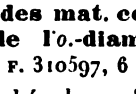
Digitized by Google

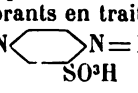
heures avec la phénylthiocarbamide (15 k.) donne une urée que l'on précipite par un acide de la solution filtrée et refroidie. Cette urée diazotée se combine aux naphtol et amines, et fournit des colorants directs à nuances claires.

Fabrication des mat. color. disazoïques en partant de l'*o.*-diamino-phénol *p.*-sulfo (*Cie Par.*] (B. F. 310597, 6 mai-13 août 1901).

L'*o.*-diaminophénol-*p.*-sulfo se prépare par réduction du dinitro correspondant : à l'aide de Zn et HCl. Les azo s'obtiennent en ajoutant au tétrazo d'abord une mol. d'un composant; puis faisant couler dans le second composant rendu alcalin (CO^3Na^2 ou NaOH). Avec β naphtol + α-naphtol **4** sulfo, on a un brun sur laine, se transformant en noir par chromatage.

Production de nouvelles mat. color. et de produits intermédiaires pour la préparation de ces couleurs [*Bayer*] (B. F. 311339, 30 mai-12 sept. 1901).

On traite, par un courant de phosgène, le sel de soude de : H^2N  NO^2, en présence de CO^3Na^2 en excès, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de diazo par le nitrite; on acidule et ajoute une pâte dans l'eau bouillante, de 75 k. limaille de fer. La réduction terminée on extrait avec une solution bouillante de CO^3Na^2, filtre et précipite par CO^3Na^2. La diphénylurée obtenue est en aiguilles incolores. Tétrazotée, elle fournit, avec le **2. 8.** aminonaphtol, un rouge violacé.

On obtient les mêmes colorants en traitant par le phosgène les azoïques : H^2N  $N=N$. amino-naphtol.

ALPHYLMÉTHANE. — **Préparation de nouvelles mat. col. basiques** [*Bayer*] (B. F. 308033).

Condensation de la diamino ou dialcoylamino benzophénone ou encore les thiocétones ou auramines correspondantes avec l'α-méthyl ou phénylindol ou leurs dérivés alcoylés ou halogénés. 2 k. 1 *p.*-diaminobenzophénone, 1 k. 3 α-méthylindol, 20 k. d'alcool, 5 k. HCl, sont chauffés 3 h. au b.-m. La liqueur violet rouge est distillée à moitié et versée dans de l'eau salée glacée. Le colorant teint le coton au tannin en rouge brillant avec l'auramine G et l'α-méthylindo l, on a un violet rougeâtre.

Le tétréthyl *p*-diaminobenzhydrol et l'α-méthylindol donnent un violet.

Nouveaux colorants rouges de la série du triphénylméthane [*Ville*] (B. F. 308968, 14 mars-15 juin 1901).

On oxyde à 100° C., par l'arséniate de sodium un mélange de diméthyl ou éthylaminophénol et de chloral, en solution acétique glaciale. Le colorant rouge, appelé *Urbine E* teint la laine et la soie.

Production de colorants bleu de la série diphénylnaphtylméthane [*Act. Gesel.*] (B. F. 309104. 18 mars-20 juin 1901).

On sulfone, à 20-30° C., avec SO^4H^2 à 10 °/₀, le colorant obtenu par condensation de l'α-dinaphtylamine avec la tétraméthyldiamino-benzophénone. Le colorant sulfoné teint la laine en bleu: une sulfonation plus énergique donne des nuances plus rougeâtres.

ACRIDINE. — **Production de nouveaux colorants appartenant à la série de l'acridine** [*Act. Gesell.*] (add. du 29 mars-5 juill. au B. F. 280164).

Remplacement de la *m.*-toluylène diamine par ses dérivés alcoylés (méthyl, éthyl, diméthyl, benzyle). Ces colorants teignent le coton au tannin en orangé et rouge orangé.

ANTHRACÈNE. — **Produits intermédiaires de la série de l'anthracène** [*Badische*] (add. du 5 juin-24 sept. 1900 au B. F. 288511).

Application des procédés du brevet principal aux monoalphylido-anthraquinone-sulfo au lieu des dialphylido.

Préparation d'ac. sulfonique de nouvelles mat. color. dérivant de l'anthraquinone [*Bayer*] (add. du 2 févr.-15 mai 1901 au B. F. 243316).

Les dinitro-dichloro ou dinitro-anthraquinones traitées à l'ébullition par 10 p. de *p.*-toluidine jusqu'à coloration verte, forment des tétra-*p.* toluido anthraquinones qui, sulfonés au b.-m., avec 12 p. de sulfuriques monohydraté se transforment en colorants solubles, teignant en vert la laine chromée.

Productions de colorants de la série de l'anthracène solubles dans l'eau [*Badische*] (B. F. 308661, 2 mars-6 juin 1901).

Les groupes nitro des dérivés des anthraquinones sont facilement remplaçables par les sulfo-amines aromatiques.

Ex. : 1 k. de **1. 4** dinitro-anthraquinones, 1 k. sulfanilate de sodium et 5 k. d'eau sont chauffés 4 h. sous pression à 200° C. Après refroidissement on étend d'eau, filtre et précipite par le sel. Le colorant teint la laine chromée en rouge violet.

En partant de la nitro-anthraquinone-sulfo on a un rouge. La dinitro-anthraquinone donne un bleu vert.

Fabrication de nouvelles mat. color. dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*] (add. du 11 mars-17 juin, au B. F. 243315).

Dans l'action des amines primaires aromatiques sur l'amino-oxyanthraquinone, on peut scinder la réaction en deux et obtenir d'abord l'alphyl-diamino anthraquinone. On chauffe, jusqu'à coloration bleue constante, un mélange de 10 k. amino-oxyanthraquinone **1. 4.**, 100 k. *p.*-toluidine et 5 k. ac. borique. On laisse refroidir l'alcool méthylique et filtre le colorant. Par sulfonation, il fournit un colorant teignant en bleu la laine mordancée en chrome ou non. La *p.*-nitro-aminoanthraquinone, traitée dans les mêmes conditions remplace le groupe nitro par les restes d'amino.

Colorant bleu de la série de l'anthracène [*Badische*] (B. F. 309503, 29 mars-2 juill. 1901).

Chauffer une 1/2 h., à 250° C., 10 k. β.-amino anthraquinone avec 500 k. potasse caustique, verser dans l'eau et faire bouillir. Pour teindre, on suspend 1 k. de colorant en pâte dans 500-1000 litres d'eau à 50-80° C., on ajoute 20-30 lit. d'hydrosulfite à 11° B. et 10 k. (15 litres) de lessive de soude à 30° B. La solubilisation demande 1/2 h., la solution bleue teint le coton en bleu résistant.

Digitized by Google

Fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*] (add. du 12 août-19 juill. au B. F. 243315).

On chauffe à 190° C., jusqu'à coloration verte constante 10 k. 1.4. de chloro-anthraquinone 10 k. *p*.-toluidine. On verse dans l'alcool chlorhydrique. — Le colorant est identique au vert de quinizarine du brevet principal.

Production de dérivés de la série anthracénique [*Bayer*] (B. F. 310329, 27 avr.-1er août 1901).

Les *p*.-nitrooxyanthraquinones chauffées avec de l'ac. sulfurique concentré, en présence d'ac. borique remplace 1 ou 2 groupes NO^2 par OH selon la température. Ex. : on chauffe au b.-m., 10 k. dinitroanthrarufine, disulfonate de Na, 200 k. SO^4H^2 à 67°B et 10 k. ac. borique, quand la coloration violette n'augmente plus, on laisse refroidir et verse dans 1 000 k. d'eau et sale. On isole ainsi une nitrotrioxydisulfoanthraquinone. En chauffant à 140° C. on arrive à la tétraoxydisulfoanthraquinone. Ces colorants teignent en violet ou rouge la laine non mordancée et en bleu la laine mordancée au chrome.

Colorants de la série de l'anthracène allant du bleu au vert [*Badische*] (B. F. 309761, 6 avr.-8 juill. 1901).

Par l'emploi d'acétate de soude dans la condensation des amines avec les aminoanthraquinones halogénées, on aurait des nuances plus vives.

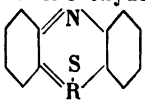
On fait bouillir, 3 h., à reflux, 10 k. aminométhylanthraquine bromée (B. F. 296310) 100 k. *p*.-toluidine et 10 k. acétate de sodium déshydraté.

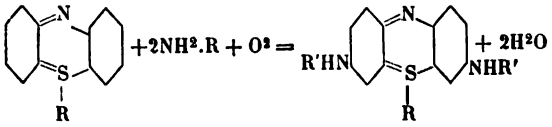
La cuite devient bleu violet éclatant; on la verse dans un excès d'acide dilué, filtre et sèche. Son sulfo, préparé de la manière habituelle, teint la laine en bleu, tandis que le même colorant, préparé sans acétate, donne des teintes grises et ternes.

Préparation de mat. color. de la série de l'anthracène [*Cie Par.*] (B. F. 309772, 6-avr.-9 juill. 1901).

Les tétraminoanthraquinones sulfo teignent la laine en bleu. Pour les obtenir on commence par préparer les dérivés oxamiques en chauffant au réfrigérant jusqu'à réaction complète 25 k. 1.5 ou 1.8 diaminoanthraquinone, avec 100 k. oxalique. On enlève l'excès de ce dernier par l'eau, dessèche le résidu, le dissout dans 1 k. 30 SO^4H^2 à 66°B. et introduit peu à peu à 15° la quantité suffisante d'ac. nitrique dans de l'ac. sulfurique. Après quelques heures, on verse sur de la glace et sépare le précipité jaune des dinitrodiaminoanthraquinones oxaminés. On réduit en chauffant avec un sulfure alcalin et précipite par le sel les tétraminoanthraquinones oxaminés. Par ébullition avec les acides on a les tétraminoanthraquinones qui teignent la laine en bleu. Pour préparer les sulfo, on dissout 1 p. d'oxamine dans 10 p. SO^4H^2 à 20 % SO^3 et chauffe; vers 80° C. des gaz se dégagent et la solution devient rouge. On monte à 120-130° C. jusque solubilisation dans l'acétate de soude. On laisse refroidir, verse dans l'eau et fait bouillir; le précipité devient cristallin, on le recueille, le lave à l'eau et le redissout dans l'acétate de soude. La solution filtrée est précipitée par le sel; le mélange d'acide formé teint la laine en bleu plus verdâtre que celui des corps non sulfonés.

AZONIUM. — **Production de colorants de la série de la thiazine et de mat. intermédiaires pour la préparation de ces colorants** [*Kehrmann*] (B. F. 307108, 14 janv.-20 avr. 1901).

La thiodiphénylamine oxydée donne un sel du phénazthionium  qui, oxydé à nouveau en présence d'amines de la série aromatique fournit des colorants thiaziniques mono-dialphylés selon que l'on met en réaction une ou deux mol. d'amines.



Ex. : On dissout à 15°C, 19 p. 9 thiodiphénylamine dans la quantité d'alcool nécessaire, on ajoute quelques gouttes de HBr, et fait couler une solution alcoolique étendue de 16 p. de Br. Le liquide devient rouge orangé verdâtre, et le bromure de phénazthionium se dépose en poudre cristalline. En employant le bichlorure ferrique, on a un sel double.

Ce sel double (100 p.), chauffé à l'ébullition, avec 200 p. d'aniline, et oxydé par un courant d'air donne le chlorure de dianilido-phénazthionium. C'est un colorant se dissolvant à chaud dans l'alcool avec une coloration bleu vert pur. Il teint le coton au tannin en bleu vert.

Le mono-anilophénazthionium teint en vert foncé.

Le dérivé sulfoné du corps se prépare en partant du sulfanilique. Il teint en vert. Avec l'acétylphénylènediamino ou à un *p*.-acétamino-anilino-phénazthionium qui teint en vert foncé. Oxydé à l'ébullition en présence d'aniline, il donne un *p*.-acétamino dianilinophénazthionium teignant en bleu indigo.

INDIGO. — **Production de l'indigo** [*Erdmann*] (B. F. 307205, 18 janv.-23 avr. 1901).

60 p. d'anthranilique acétonitril (aldéhyde formique et cyanhydrique sur anthranilique, B. F. 300287), dissoutes dans 70 p. d'eau chaude, sont additionnées de 25 p. bicarbonate de soude, et on fait couler dans le tout, à 40-50°C, 28 p. alcool méthylique.

La masse est maintenue faiblement alcaline par addition de CO^3Na^2. Par réfrigération l'éther méthylique cristallise, il fond à 106°C, l'éther éthylique fond à 89°C.

Pour acétyler cet éther, on en chauffe 5 p., 5 h., à 160°C, avec 10 p. d'anhydride acétique et 2 p. d'acétate de soude anhydre. On distille ensuite dans le vide, filtre, lave à CO^3Na^2, presse et sèche. Le dérivé acétif fond à 83°C.

Pour le transformer en indigo, on en dissout 1 p. dans 10 p. de naphtalène fondu, chauffé à 150° C. et ajoute lentement 2 p. potasse pulvérisée. On agite et monte à 170°C, la masse se sépare en deux couches, la plus lourde se solidifie, l'autre renfermant le naphtalène se décante facilement à 100° C. On distille à la vapeur d'eau et de la solution jaune clair restant, on précipite l'indigo par un courant d'air. Pour le faire déposer, cristallin et dur, on fait bouillir à nouveau et acidifie par HCl.

Digitized by Google

Fabrication de bleu d'indigo et de ses dérivés [*Guggenheim*] (B. F. 310559, 7 mai-15 août 1901).

Au lieu d'enlever de l'eau au phénylglycocolle, on enlève HCl au chlorure anilidocétique. On chauffe 1 h. au b.-m., 151 k. phénylglycocolle, 208 k. $P.Cl^5$, dans du benzène, et distille dans le vide, le benzène et $POCl^3$, formé.

Le chlorure acide formé, additionné d'éther de pétrole (80-100° C) est mis à bouillir 20 h., avec additions successives de 30 k. $AlCl^3$ ou après distillation de l'éther, on ajoute de l'eau qui ne doit pas s'échauffer, et oxyde à l'air; l'indigo se produit.

Production d'indigo [*Badische*] (B. F. 310880, 15 mai-24 août 1901).

On traite l'indol ou l'indol sulfité par l'oxygène actif ou l'acide SO^3H^2 (Caro).

Dissoudre 5 p. indol dans 5000 p. d'eau et ajouter 10 p. sulfite dans 50 p. d'eau. En insufflant de l'air dans la solution alcaline, l'indigo se dépose. A une pâte de 5 p. indol et 30 p. d'eau, on ajoute le réactif de Caro obtenu au moyen de 25 p. persulfate de K. et 28 p. SO^4H^2 à 66° B dilué avec 1000 p. glace.

L'indigo est recueilli après 1 h. de repos, on le purifie par l'alcool bouillant qui dissout un colorant rouge.

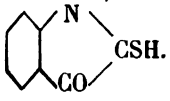
Prépar. d'indigo monobromé et dibromé et d'indigo mono et dichloré [*Rahtjen*] (B. F. 310926, 18 mai-28 août 1901).

On brome l'indigo en solution acétique glaciale, ou dans le sulfure de carbone, et on le chlore en l'agitant avec du chlore gazeux.

Brevetable ??

Fabrication de l'α-thioisatine et d'indigo [*Geigy*] (B. F. 309768, 6 avr.-8 juill. 1901).

L'action du sulfure d'ammonium sur l'α-anilide de l'isatine doit se passer en deux phases, en ce sens qu'en traitant une solution acide d'α-anilide de l'isatine par H^2S on a de l'aniline et un corps gris brun, instable, se scindant rapidement en indigo et soufre; ce corps doit renfermer l'α-thioisatine:



Dans 600 l. d'eau, on introduit en remuant une solution obtenue en saturant 30 k. lessive de Na à 25°B. par H^2S et diluant avec 120 l. d'eau, et une solution refroidie de 22 k. α-anilide de l'isatine dans 100 k. SO^4H^2. Quand la solution filtrée ne dépose plus, on filtre l'α-thioisatine et la pâte volumineuse encore acide est délayée en agitant avec 5 k. de la solution d'hydrosulfure de Na diluée dans 100 l. d'eau. Après 1-2 h., on ajoute encore 20 l. NaOH à 10 %; l'indigo se forme immédiatement. On le sépare du soufre par le sulfure de carbone, ou une solution bouillante de sulfure de soude.

Proc. de réduction de l'indigo [*Flick*] (B. F. 311305, 30 mai-11 sept. 1901).

On réduit avec la poudre de zinc et l'ammoniaque concentrée, en refroidissant pour que la température ne dépasse pas 5° C. On évite ainsi la décomposition de l'indigo par la chaleur dégagée par la réaction.

Nouveau procédé d'extraction de l'indigo des plantes indigofères [*Calmette*] (add. du 6 mai-5 sept. 1901 au B. F. 301826).

Je simplifie actuellement l'extraction de l'indigo des plantes indigofères en procédant de la manière suivante :

Les plantes entières, tiges et feuilles, ou les feuilles seulement sont introduites dans des cuves en maçonnerie, en bois, en métal, munies de couvercles mobiles à fermeture hermétique permettant d'éviter les rentrées d'air. Après avoir fermé les cuves en ne laissant ouvert qu'un petit orifice à la partie supérieure destiné à laisser échapper l'air contenu dans les cuves, on introduit de l'eau à une température de 50 à 60° C, de manière à ce que l'air soit progressivement et totalement expulsé par l'orifice susmentionné, qui est fermé ensuite au moyen d'un robinet. Après avoir laissé macérer la plante dans l'eau chaude, à l'abri de l'oxygène de l'air, pendant deux ou trois heures, on laisse écouler le liquide ainsi obtenu, chargé d'indigo blanc en dissolution, dans une cuve à bac d'oxydation, où on l'oxyde par le procédé précédemment décrit. L'indigo bleu insoluble ainsi formé est recueilli et disposé en pains et séché.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Mat. color. substantives noires** [*Soc. St-Denis*] (add. du 9 févr.-23 mai 1901 au B. F. 292400).

On obtient des colorants bleus ou bleu-violacé en chauffant seulement à 150-160° C. au lieu de 200° C.

Production d'indophénolthiosulfonates au moyen des indophénols sulfurés et leur transformation en nouveaux dérivés sulfurés des indophénols [*Ind. chim.*] (B. F. 308669, 2 mars-6 juin 1901).

On fait bouillir jusqu'à solubilisation 10 k. d'un nitrophénol soufré (B. F. 284387), avec 10 à 30 lit. de bisulfite alcalin à 30 % et 20 k. d'eau. Le colorant est précipité par le sel. De même on peut transformer en indophénol thiosulfonates les noirs éclipse, katigène, etc.

Fabrication d'une mat. col. soufrée dérivant de la 2.4. dinitro-*p*.-oxydiphénylamine [*Cie Par.*] (B. F. 308735, 5 mars-8 juin 1901).

On chauffe à 180° C., en vase clos, 100 p. **2.4.** dinitro-*p*.-oxydiphénylamine avec 500 p. sulfite de soude cristallisé et 500 p. d'eau.

La solution évaporée à sec est chauffé à 100-120° C., avec 100 p. sulfure, 200 p. soufre et 100 p. d'eau; on monte à 150-160°, puis à 185°.

Fabrication d'un colorant noir [*Kœchlin*] (B. F. 308829, 8 mars-11 juin 1901).

On combine le **1.7** aminonaphtol avec le chlordinitrobenzène et chauffe le produit avec S et Na^2S.

Production d'un bleu colorant pour coton [*Manuf. Lyon.*] (add. du 11 mars-17 juin 1901 au B. F. 303524).

Pour isoler de la cuite brute le colorant bleu à l'état pur, on emploie, au lieu de sel, du chlorure de calcium, de baryum ou de strontium.

Mat. color. soufrées noires teignant directement le coton [*Cie Par.*] (B. F. 309322, 23 mars-23 juin 1901).

On traite par le soufre et le sulfure, le chloro ou dichloronitrophénol sulfonique (nitration des mono

Digitized by Google

et dichlorophénol sulfo venant du chlorage du phénolsulfo.) Les colorants teignent en noir, vert, passant au noir par un traitement aux sels de cuivre.

Colorants bleus contenant du soufre dérivés de *p.*-mono-alcoylamino-*p.*-oxydiphénylamine (B. F. 309898, 12 avril-11 juill. 1901).

10 k. monoéthyl-*p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine sont introduits peu à peu à 90-100° C., dans 20 k. sulfure et 5 k. soufre. On chauffe 6-10 h. à 115-120° C. La cuite brute peut servir en teinture; pour avoir le colorant pur on le dissout dans l'eau, précipité par le sel ou $CaCl^2$, des impuretés restent en solution. Le leuco précipité est filtré, redissout dans HCl, et oxydé par un courant d'air. Il teint le coton en bleu pur.

Fabrication de mat. color. pour coton [*Weiler ter Meer*] (B. F. 310713, 10 mai-17 août 1901).

On chauffe quatre heures à 180° C. extérieur, 36 k. aminodinitrodiphénylamine, 180 k. Na^2S, 60 k. S, 60 k. d'eau et 15 k. glycérine. La température intérieure ne doit pas dépasser 150-155° C.

Le colorant teint en bleu, la nuance devient plus bleue et plus intense par un chromatage.

En portant la température intérieure à 180° C., on arrive à un bleu noir fonçant par un chromatage. Enfin en continuant à chauffer on obtient un olive.

Production de sulfoconjugués des dérivés alcoylés des *p.*-amino *p.*-oxydialphylamines et des mat. col. contenant du soufre [*Geigy*] (B. F. 310809, 15 mai-22 août 1901).

On traite les indophénols par le sulfite. La pâte contenant 22 k. 6 de l'indophénol : *p.*-amino-diméthylaniline + phénol, est délayée avec 250 k. d'eau, puis on ajoute 25 k. 2 sulfite ($Na^2SO^3SH^2O$) dans 100 l. d'eau et chauffe à 60° jusqu'à solution incolore, on fait bouillir et acidifie par HCl. La poudre blanche cristalline est soluble à chaud dans l'eau; sa solution alcaline se colore en bleu vert. Fondu avec S et Na^2S à 120-140° C., ce composé donne un colorant teignant le coton en bleu pur.

Fabrication de mat. color. soufrées pour coton et dérivant des 1.8 et 1.5 dinitro naphtalène, du trinitro naphtalène et de leurs dérivés [*Cie Par.*] (add. du 10 mai-27 août 1901 au B. F. 309981).

On remplace le 1.8 dinitronaphtalène par les dérivés intermédiaires obtenus dans l'action de Na^2S, en sol. aqueuse avec ou sans S, ou les dérivés résultant de l'action sur le 1.8 dinitro, de SO^4H^2 renfermant, S^2O^3, ou de SO^4H^2, et de H^2S. Les colorants obtenus teignent le coton en noir brun, ou noir bleuâtre.

Fabrication d'un nitro dérivé du carbazol au moyen du nitrosocarbazol [*Wirth*] (B. F. 308138, 14 fév.-20 mai 1901).

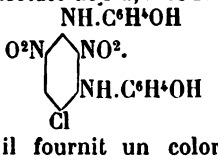
On traite à chaud ou à froid, par l'ac.-nitrique (*d.* 1.2) une solution de nitrosocarbazol dans un liquide incapable de se mélanger avec l'ac-nitrique.

Colorant brun substantif [*Badische*] (B. F. 311190, 25 mai-7 sept. 1900).

L'aurantia, hexanitrodiphénylamine, fondue avec S et Na^2S, fournit un colorant teignant la laine en brun, devenant plus foncé par les sels de cuivre. En le combinant avec les diazo sur la fibre, on a de nouvelles nuances belles et solides.

Prépar. de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*] (add. du 1er avril-5 juil. 1901 au B. F. 293138).

On chauffe 4 à 5 h., à l'ébullition, en restant 1 h. à 40° C., 26 k. 5 trichlorodinitrobenzène (p. f. 103°5) 30 k. HCl *p.*-aminophénol, 60 k. acétate de Na, il se forme un produit, probablement :



Fondu avec S et Na^2S il fournit un colorant teignant en noir foncé.

Principes colorants et colorants sulfonés au moyen d'oxyméthyl-anthraquinone halogénée [*Basdiche*] (B. F. 311103, 23 mai-3 sept. 1901).

Le brome réagit sur la *m.*-amino-β-méthylanthraquinone pour former un dérivé bromé qui, par échange de NH^2 par OH, fournit une bromoxyméthylanthraquinone qui se condense avec les amines pour donner de nouveaux colorants qui, sulfonés, teignent la laine en nuances allant du violet au violet rouge, solides et éclatantes.

Chauffer à l'ébullition 10 k. bromoxyméthylanthraquinone (*Lifschütz*, thèse 1885), 10 k. acétate Na déshydraté et 100 k. *p.*-toluidine; quand la couleur n'augmente plus, on étend avec 3 p. alcool; le colorant cristallise par refroidissement. La liqueur filtrée renferme un autre colorant dont le sulfonique teint la laine en nuances plus vertes et plus ternes.

Pour sulfoner, on laisse en contact 8-10 h. à 16° C., 200 k. SO^4H^2 avec 10 k. du colorant ci-dessus.

Colorants sulfonés de la série de l'anthracène et de leurs matières premières [*Badische*] (B. F. 311357, 31 mai-12 sept. 1901).

Dissoudre 1 p. du colorant 1. 4. dinitroaminoanthraquinone + sulfanilate de sodium, du B. F. 297097 dans 30 p. d'eau et ajouter 3 p. Br. Après 24 h., précipiter par le sel, ou encore dissoudre 10 p. du colorant dans 200 p. HCl à 20° B. et introduire peu à peu sans dépasser 30° C. 24 p. chlorate de K. La solution passe du rouge violet au rouge jaune, le dérivé chloré est précipité par le sel.

Ces dérivés halogénés échangent leur halogène avec des amines, en présence d'acétate de Na.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BOIS DE TEINTURE. — **Système de machine à râper les bois de teinture, bois de tan et autres bois analogues** [*Remscheider*] (B. F. 308890, 12 mars-12 juin 1901).

L'arbre 1 porte au milieu de sa longueur, espacés deux disques 8 et 9 dans la couronne desquels on monte des lames uniformément réparties à la périphérie (fig. 157 et 158).

Ces arbres (huit) sont pourvus de deux surfaces d'application des lames sur lesquels on visse les râpes 11. Les arbres des lames 10 sont prolongés chacun à une extrémité, et cela alternativement, l'un à droite, le suivant à gauche, jusqu'à l'intérieur des cerceaux 12 et 13, dans lesquels ils trouvent

Digitized by Google

encore un support. Les cerceaux 12 et 13 sont reliés avec les disques 8, 9, dirigés de leur côté, par des boulons ou chevilles 14 et les parois intermédiaires, 15, de manière à ne pouvoir se déplacer ou tourner réciproquement. Les parois 15 sont enchâssées dans les rainures de deux parties de cerceaux attenantes et laissent chacune entre elles à leur partie médiane, un intervalle 15 *a*, de manière à permettre l'accès aux pièces de l'arbre 10, qui se trouvent placées entre, ainsi qu'aux poulies à courroies.

Les morceaux de l'arbre 10 portent chacun une poulie à courroie 16 et reçoivent ainsi leur commande, par une courroie spéciale, des tambours 17, qui sont montés de manière à pouvoir tourner sur

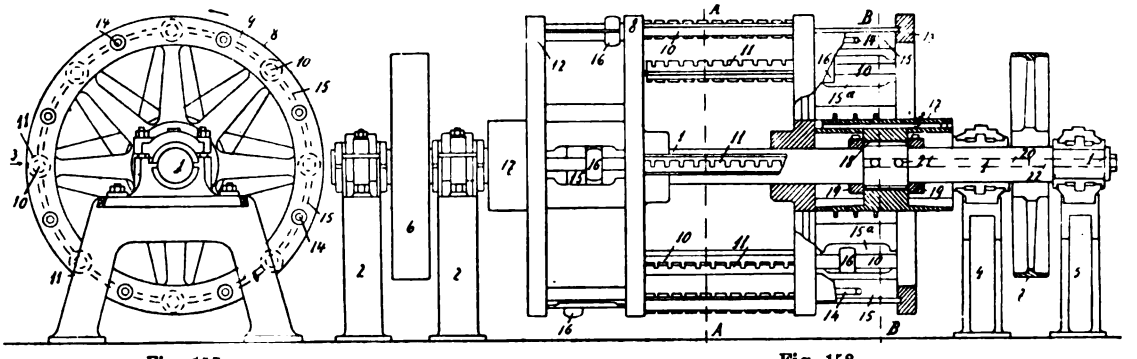


Fig. 157. Fig. 158.

l'axe 1, à l'extérieur des deux disques 8, 9, et qui sont actionnés dans le même sens que l'axe 1, et les disques 8, 9, mais plus vite.

Les rapports de transmission sont : axe 1, *80* à *100* tours à la minute ; arbres 10 des lames, entraînés dans le mouvement de rotation *3 000* à *4 000* tours.

Le bois à désagréger est également poussé en avant d'une manière uniforme contre les tambours à lames et cela dans le sens indiqué par la flèche.

La machine fonctionne de la même manière qu'une machine à raboter, par ce fait que, dans leur mouvement de rotation rapide avec leur axe 10, les lames 11, enlèvent continuellement un copeau de bois qui leur est présenté. En outre les lames sont actionnées en avant dans le même sens.

MERCERISAGE. — **Procédé et machine pour le mercerisage des fils de coton en conservant l'élasticité** [*Römer*] (B. F. 306826, 4 janv.-12 avr. 1901).

Dans les deux bâtis de machine 1 et 2, l'axe principal 3 est monté rotativement, mais assuré contre un déplacement axial. Il reçoit son mouvement au moyen de la paire de poulies fixe et folle 4, 5 et porte, solidement claveté à chacune de ses extrémités faisant saillie librement hors des bâtis 1, 2, un rouleau.

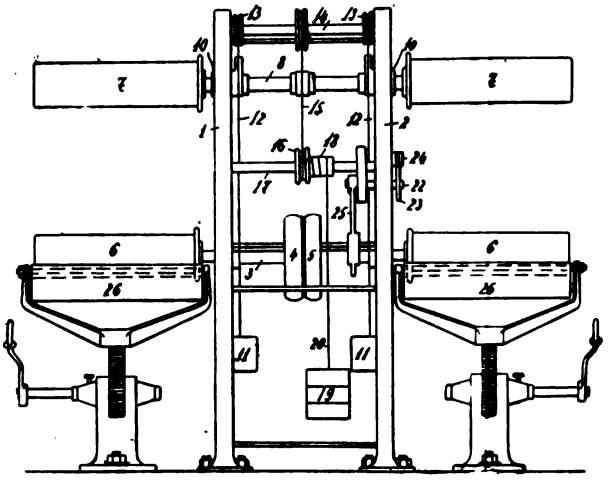


Fig. 159.

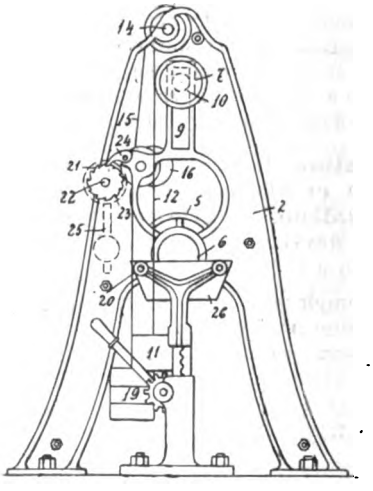


Fig. 160.

Les rouleaux supérieurs correspondants 7 sont montés sur les extrémités, également faisant saillie librement sur les bâtis de la machine, d'un axe 8 qui repose rotativement dans des coulisseaux 10 mobiles verticalement dans des coulisses correspondantes 9 des bâtis, de telle sorte que les rouleaux supérieurs 7 peuvent se rapprocher ou s'éloigner des inférieurs 6 et par conséquent suivre les contractions et les dilatations, allongements des écheveaux de fil placés autour des deux cylindres ou rouleaux.

Le poids de l'axe 8 avec ces cylindres à fil 7 est équilibré par des poids 11 sur des chaînes 12, lesquelles sont guidées sur des rouleaux 13, sur l'arbre 14 et fixées d'une manière convenable par une de leurs extrémités à l'axe 8 même ou aux coulisseaux 10.

Une autre chaîne 15 reçoit le mouvement des cylindres supérieurs 7; cette chaîne est également fixée d'une manière convenable par une de ses extrémités à l'axe 8, mais par l'autre extrémité,

Digitized by Google

par contre, à une poulie non ronde 16 sur l'axe 17, de telle sorte que lors d'un mouvement des cylindres supérieurs elle s'enroule, respectivement se déroule sur cette poulie 16 et met en même temps en rotation l'axe 17. Sur cet axe est aussi monté un rouleau cylindrique 18 autour duquel est placée une chaîne 20 chargée par un poids 19 de telle façon que ce poids 19 est élevé ou abaissé par une contraction ou un allongement du fil.

La poulie non ronde affecte une forme telle que le bras à charge du rouleau varie correspondamment à l'augmentation et à la diminution de l'effet dynamique manifesté par la contraction du fil. La conformation correcte des rouleaux 16 et 18 et la grosseur du poids 19 sont en même temps à fixer par des essais correspondant aux sortes de fil.

Pour faire cesser l'action du poids 19 et rapprocher le cylindre supérieur de l'inférieur pour appliquer les écheveaux de fil, une paire de hérissons 21 transmet un mouvement de l'axe 17 à un autre axe 22 qui lui est parallèle.

Procédé et appareils perfectionnés pour le mercerisage [*Ecob*] (B. F. 308117, 13 fév.-20 mai 1901.

A l'intérieur de la cuve *a* sont placés une série de rouleaux *c*, tangents en deux piles, et la matière à traiter est entraînée en rouleaux au moyen d'engrenages convenables tels que *g*, portés par les dits rouleaux et engrenant les uns avec les autres (fig. 161).

En employant les rouleaux *e* qui sont tangents, ou qui sont normalement en contact l'un avec l'autre, il est possible de maintenir la matière, entraînée

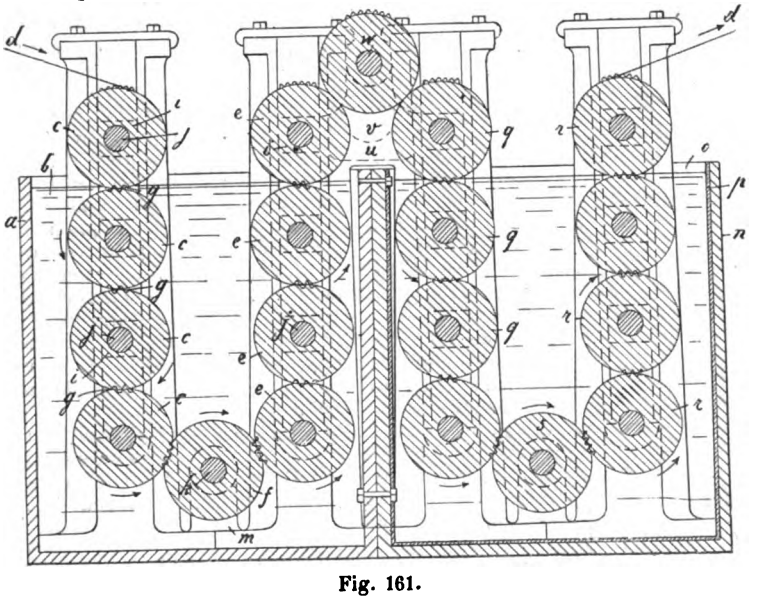


Fig. 161.

par les rouleaux, dans le liquide mercerisant, constamment et continuellement en contact intime avec les surfaces des rouleaux, et ceci sans aucune interruption dans le contact des rouleaux avec la matière à mesure que cette dernière passe d'un rouleau de la série sur l'autre dans le liquide mercerisant.

Une seconde cuve contient un liquide acide *o*, dans lequel la matière, à mesure qu'elle quitte le liquide alcalin *b* peut être entraînée par d'autres séries de rouleaux, *q*, *r*, également représentés comme disposés en piles; *e* et *q* ont un rouleau intermédiaire *t*, disposé tangentiellement et en contact avec eux. Le rouleau *t* coopère avec le rouleau délivreur *e* de la série *c* et exprime le liquide.

Appareil à merceriser [*Buffaud et T. Robatel*] (B. F. 309244, 19 mars-24 juin 1901.

Deux paires de cylindres horizontaux, *a b c d* portent la matière à traiter *m* tendue verticalement. Les tourillons des cylindres inférieurs *b d* sont maintenus, par la tension de la matière, contre les

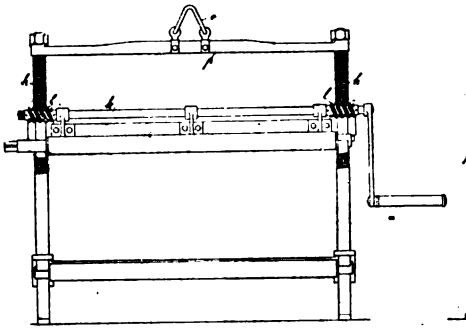


Fig. 162.

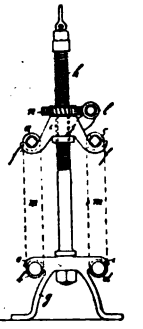


Fig. 163.

demi-coussinets *e*, *e*, appartenant à un bâti reposant sur le sol. Deux vis verticales fixes *h h*, le long desquelles se meut une traverse horizontale *f*, supportent les tourillons des cylindres supérieurs *a c*, dans des demi-coussinets *f f*.

Des écrous *i*, *i*, tournent dans les deux extrémités de la traverse *f*, qu'ils maintiennent entre deux embases, ces écrous portent chacun une roue à denture hélicoïdale *n n*, commandées par deux vis *l l*, montées sur un même arbre *k* qui peut être actionné à la main, ou par un moteur.

Une fois les matières disposées sur les cylindres et suffisamment tendues, l'appareil tout entier est enlevé par un palan convenablement disposé, au moyen de la boule *o*, fixée à la traverse *p* réunissant la partie supérieure des vis *h*, plongé d'abord dans le bain de mercerisage pour y rester le temps nécessaire, puis enlevé de ce bain et plongé ensuite dans le bac à eau de lavage.

Appareil d'un maniement complique perdant beaucoup de soude et d'une nouveauté relative.

BLANCHIMENT. — **Perfectionnement dans le blanchiment et la teinture et dans les appareils employés à cet usage** [*Mather*] (B. F. 306724, 31 déc.-1er avr. 1901).

a désigne l'une des paires de bâtis ayant un mandrin monté dans des paliers du bâti; en dessous se trouve une cuve de liquide *b* avec des tuyaux de chauffage et des rouleaux-guides convenables, de façon qu'une pièce de toile ou plusieurs pièces momentanément reliées ensemble puissent circuler dans l'eau acidulée ou autre liquide de nettoyage dans la cuve *b* et puissent être enroulées sur chaque mandrin pour former un rouleau.

Digitized by Google

c est le bâti de l'un des deux chariots dont chacun est muni d'une chambre extrême *d* dont la plaque antérieure est perforée et qui porte des dents *e* sur sa périphérie. *f* est le tambour qui est de l'espèce décrite dans une description précédente, sauf qu'il est muni dans le haut d'une chambre dans laquelle deux vis sans fin sont en prise avec les pignons *g* qui engrènent avec les dents sur les plaques perforées des chariots, de telle sorte

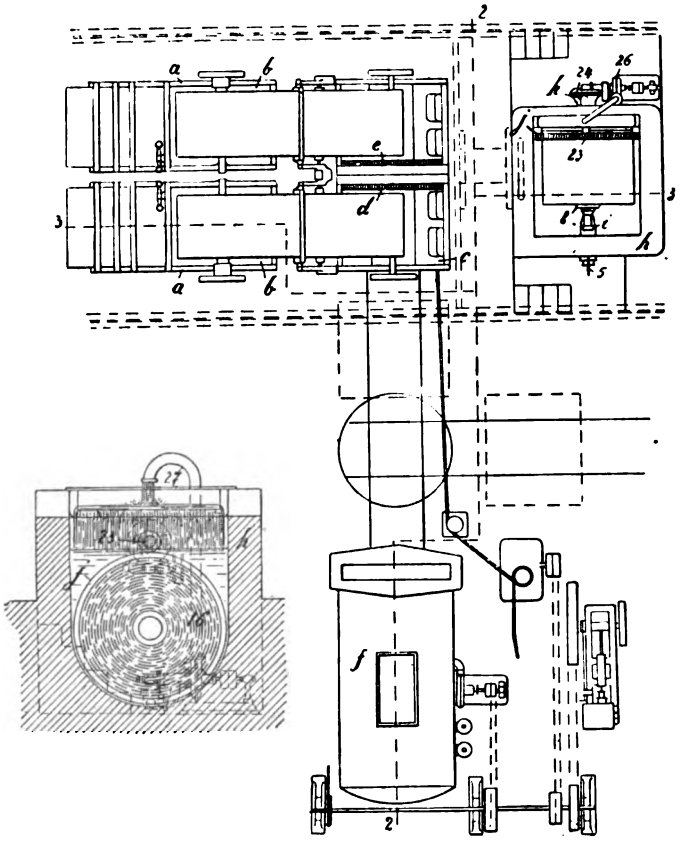


Fig. 165. — Coupe transversale. Fig. 164. — Plan.

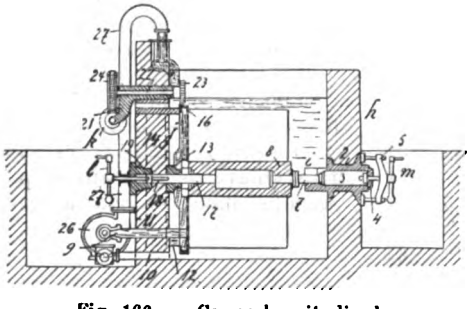


Fig. 166. — Coupe longitudinale.

qu'en tournant les vis sans fin au moyen de manivelles ou par une commande à l'extérieur de la chambre, les rouleaux tournent à l'intérieur du tambour.

h est la cuve construite ou garnie d'une matière telle que du ciment inattaquable aux acides. A l'extrémité droite se trouve un cylindre 2 qui peut être en fer puisque aucune de ses parties n'est exposée au liquide dans la cuve, et dans ce cylindre s'ajuste un plongeur creux 3 en bronze qui passe dans une boîte à étoupe et porte un écrou 4; dans celui-ci est engagée une vis qui traverse un étrier extérieur 5 et peut être tournée par une poignée *m* de façon à faire glisser le plongeur en avant et en arrière. La partie antérieure du plongeur 3 forme un siège ouvert sur le dessus pour recevoir une fusée ou tourillon 7 à l'extrémité du mandrin 8.

A l'extrémité de gauche de la cuve, près du fond, on dispose des tuyaux 9 et 10 en bronze, un bâti extérieur 11 qui peut être en fer, et un bâti intérieur 12 en bronze qui a une douille creuse cylindrique 13 qui fait saillie dans la cuve, et une douille tubulaire 14 qui se prolonge vers l'extérieur. Sur la douille 13 est monté, pour tourner librement, un disque perforé *j* pourvu de dents à sa périphérie et ayant à sa partie postérieure un rebord 16 qui est tourné et dressé pour s'adapter exactement contre la garniture maintenue dans une rainure annulaire formée sur la face du bâti 12. Dans la douille 13 s'engage un plongeur 17, à extrémité arrondie, ayant une partie filetée 18 qui se visse dans un écrou 19, son extrémité extérieure passant à travers une boîte à étoupe pour aboutir à une poignée *l* extérieure, au moyen de laquelle on peut la tourner dans un sens ou dans l'autre. Dans la partie supérieure de la paroi de gauche de la cuve, je construis une boîte 21 dans laquelle se trouvent des portées pour un axe 22 qui porte fixé sur lui un pignon 13 engrenant les dents du disque *j*. A l'extrémité extérieure de l'axe 22 est fixée une roue hélicoïdale 24 engrenant avec une vis sans fin *k* sur un axe mis en mouvement par un moteur convenable par l'intermédiaire d'une courroie ou autrement. Le tuyau 9 est un tuyau d'aspiration relié avec une pompe rotative 26 ou autre convenable, d'où un tuyau de décharge 27 s'étend vers le haut et se termine par un coude, de façon à fournir du liquide à la partie supérieure de la cuve.

L'appareil fonctionne de la manière suivante : le plongeur 3 étant retiré de quelques centimètres et le plongeur 17 étant complètement retiré, un rouleau de tissu ayant le tourillon 7 à l'extrémité de son mandrin 8 est abaissé par une grue ou un transporteur dans la cuve jusqu'à ce que le tourillon 7 repose sur le siège *i* à l'avant du plongeur 7. Le rouleau étant alors mis en position pour présenter son mandrin dans l'axe du plongeur 17, on avance ce plongeur de façon à le faire pénétrer dans l'extrémité ouverte du mandrin et à former un support pour celui-ci. Le plongeur 3 est alors avancé de façon à presser l'extrémité du rouleau contre le disque perforé *j*. La cuve est alors remplie de liquide convenable, et, au moyen de la pompe, celui-ci est continuellement aspiré longitudinalement à travers le rouleau et déchargé dans la cuve à sa partie supérieure, tandis que le rouleau tourne lentement. Quand le tissu a été suffisamment imprégné par un liquide, on fait écouler le contenu de la cuve par le tuyau 10, et on traite le tissu par un nouveau liquide.

Quand on désire enlever le rouleau, le plongeur 3 est retiré un peu de façon à séparer le rouleau du disque perforé *j*, puis le plongeur 17 est entièrement retiré, ce qui laisse le mandrin 8 libre, et le rouleau peut être élevé hors de la cuve.

En résumé : nettoyage du tissu en le faisant passer dans un bain d'eau acidulée quand il est enroulé sur un mandrin pour former un rouleau, puis transport du rouleau dans une cuve dans laquelle de l'eau acidulée ou autre liquide de nettoyage et l'eau pure ensuite sont refoulés à travers le rouleau dans le sens de la longueur pendant qu'il est immergé.

Traitement du tissu par un alcali en le faisant passer dans une cuve contenant un liquide alcalin pendant qu'il est déroulé du premier mandrin sur un autre pour former un second rouleau monté sur un chariot, puis transport d'un ou d'une paire de ces chariots et rouleaux dans un tambour fermé, et passage d'un liquide alcalin, de la vapeur et de l'eau longitudinalement à travers le ou les rouleaux.

Digitized by Google

Traitement au chlore du tissu en faisant rouler les chariots hors du tambour, en transportant chaque rouleau dans une cuve dans laquelle un liquide de blanchiment est refoulé dans le sens de la longueur à travers le rouleau pendant qu'il est immergé dans le liquide.

Traitement aux acides, si cela est nécessaire en refoulant de l'eau acidulée en long à travers le rouleau pendant qu'il est immergé.

Lavage par le refoulement d'eau en long à travers le rouleau pendant qu'il est immergé.

Enfin on peut teindre en faisant circuler un liquide tinctorial à travers le rouleau pendant qu'il est immergé dans le liquide de la cuve et lavant par circulation d'eau à travers le rouleau.

Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton [*Badische*] (add. du 11 févr.-23 mars 1901, au B. F. 286961).

Emploi du sulforicinate en place de glucose et de glycérine. : Ex. : mélanger 50 c. c. soude à 40° B., 25 c. c. sulforicinate F, amener à 1 litre; manipuler la soie grège 1/4 d'h. à 15-20° C.

Pour les tissus soie et coton, on chauffe à 80° C. et emploie 10 c. c. sulforicinate et 1 c. c. soude à 40° B.

Ces tissus laine et soie sont décreusés dans un bain de 300 k. glycérine, 200 l. d'eau, 700 k. soude à 40° B; on laisse 2 à 5 minutes à 7-10° C.

Procédé de blanchissage [*Superolfabrik Molt et Dickhuth*] (B. F. 308849, 9 mars-12 juin 1901).

Pour éviter tout accident dans l'emploi du bioxyde de sodium on le mélange avec du carbonate de soude ou un autre sel et on en forme des pastilles, tablettes ou bâtons d'un emploi facile en pratique et d'une bonne conservation.

TEINTURE. — **Machine pour sécher et teindre les écheveaux** [*Cohnen*] (B. F. 307130, 15 janv.-20 avr. 1901).

Sur un axe *a* (fig. 167, 168 et 169) sont fixées, des deux côtés, deux étoiles *bb* portant des coussinets *c* pour les axes d^1, d^2, d^3, d^4.

Sur ces axes, par deux paires de filetage gauche et droite, se déplacent les écrous f^1, f^2, f^3, f^4. Sur l'axe *d*, tournent les bras g^1, g^2, g^3, g^4, g^5, g^6, g^7, g^8, dont

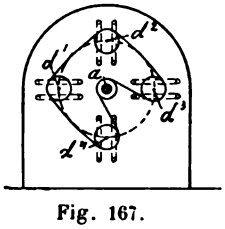


Fig. 167.

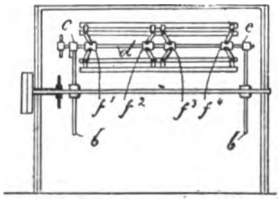


Fig. 168.

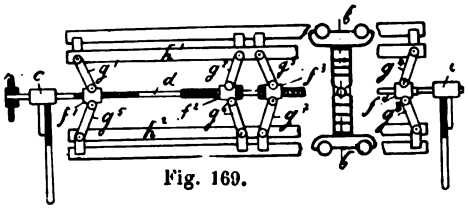


Fig. 169.

l'extrémité libre est reliée aux tringles h^1, h^2 (fig. 169) ou aux supports des cylindres k^1, k^2. En serrant les écrous f^1 et f^2, f^3 et f^4, les bandes b^1 et b^2 se rapprochent également, en les desserrant on éloigne lesdites bandes.

Ce mouvement rapproche les cylindres qui portent l'écheveau, on peut donc facilement remplacer les écheveaux, ou les tendre. Les bandes peuvent porter

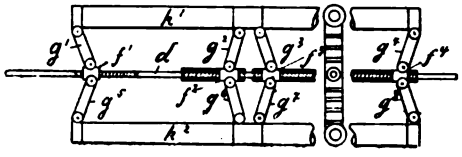


Fig. 170.

les échevaux directement (fig. 170) ou être pourvus de coussinets doubles (fig. 169). Abstraction faite de ce que les tiges supportées par les coussinets doubles 11 peuvent tourner, on obtiendra l'avantage que la machine peut travailler avec deux nappes de coton, etc., ce qui augmente son rendement.

Machine pour sécher et teindre les écheveaux [*B. Cohnen*] (add. du 11 févr.-23 mai 1901 au B. F. 307130.

On dispose le cadre-tendeur d'une façon rotative sur deux supports, et on entoure l'ensemble de la

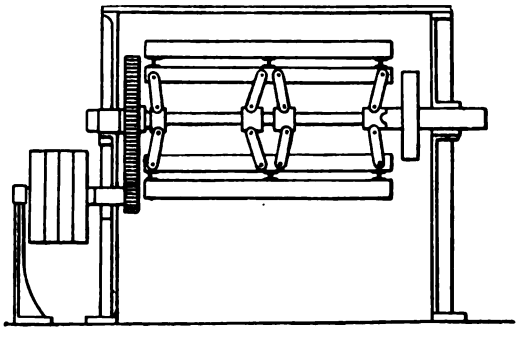


Fig. 171.

machine d'une enveloppe pour y introduire de l'air chaud. La machine convient alors pour des petites usines (fig. 171).

Nouveau système d'appareil pour blanchir ou teindre dans le vide ou à la vapeur détendue les textiles à un état quelconque de préparation et d'opérer le séchage des textiles dans le vide [*Lepers*] (B. F. 302615, 12 déc. 1900-13 mars 1901).

L'appareil se compose de trois bacs rectangulaires hermétiquement fermés, dont un superposé sert de réservoir au bain de blanchiment ou de teinture des deux bacs inférieurs lesquels sont de même capacité et reçoivent les magasins sur lesquels on dépose la matière à teindre. Ces magasins sont interchangeables et posés sur rails se trouvant au fond du bac à teindre, on peut enlever un magasin et le remplacer immédiatement par un autre dans lequel on aura préparé les matières, d'où un gain de temps. Les obturateurs des bacs, étant mobiles sur pivots, permettent une prompte manœuvre pour la charge et la décharge de la machine. Les fers qui empêchent les matières de monter par la poussée en dessous du bain, donnent aux textiles un tassement automatique.

Digitized by Google

Des distributeurs servent à l'introduction de la vapeur détendue dans les bacs à teindre ; ils permettent en outre le vide dans ces mêmes bacs au moyen de flotteurs qui s'y trouvent, exerçant de ce fait sur le bain soit une poussée, soit une aspiration, formant ainsi un mouvement alternatif de va-et-vient du bain au travers des textiles.

Machines à teindre [*Church*] (B. F. 305971, 4 déc. 1900-5 mars 1901).

Sur cette machine on peut teindre les fibres, les fils et les tissus.

Les fibres sont d'abord ouvertes par un mécanisme consistant en un châssis en forme de boîte A, dont l'extrémité antérieure sert de trémie *a* pour recevoir la matière à teindre ; celle-ci tombe sur un tablier sans fin B, se mouvant en arrière pour porter la matière à un tablier élévateur à pointes C ; un dispositif D, arrête l'excédent, tandis que la matière restante est enlevée au moyen d'un tambour déchargeur E, puis tombe sur un autre tablier d'amenage F,

Fig. 172. — Plan.

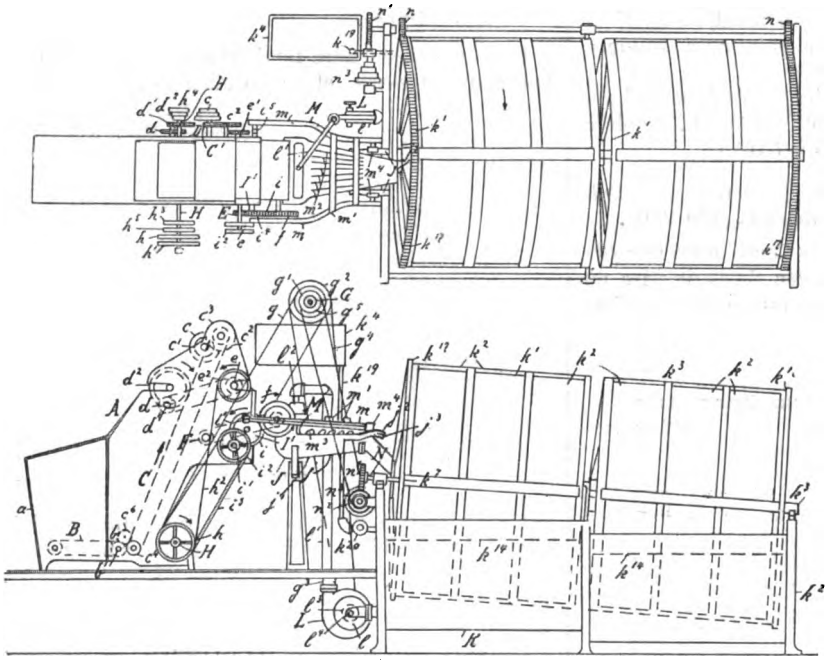


Fig. 173. — Élévation.

equel porte la matière à teindre dans une ouvreuse, éplucheuse, machine à carder, etc.

La matière ouverte est ensuite amenée par le tablier F dans une auge J, dont le fond *j* forme en avant un récipient j^1 qui retient la matière et le liquide dont celle-ci est humectée.

La matière restant dans le récipient j^1 est arrosée avec le liquide tiré de la cuve voisine K, à l'aide d'une pompe rotative L.

Le râteau M, muni de barres latérales, transversales *m* m^1 avec des dents m^2, a un mouvement alternatif et est élevé et abaissé.

Le râteau M pousse la matière en arrière, et celle-ci tombe, par la chute du prolongement descendant j^3 de l'auge J, dans une ouverture centrale *k*, située nads l'extrémité antérieure K' creux, ayant des fonds ou parois centrales perforés k^2 et une partie centrale tubulaire non perforée k^3.

Il est divisé par des cloisons radiales perforées k^{12} (fig. 173) en des compartiments k^{13}, qui reçoivent la matière à teindre tombant de j^3. La bâche K contient le liquide qui immerge la moitié inférieure du cylindre et trempe à fond la matière.

L'évolution lente et continue du cylindre K' fait tomber la matière vers l'extrémité inférieure et elle parvient sur un plan incliné k^{18} disposé dans l'ouverture centrale postérieure *k* du cylindre K' en faisant saillie pour la décharger, sans toucher ni le cylindre ni la cuve K.

Perfectionnements aux machines dégorgeuses des cuves de teinture à l'indigo [*Turner*] (B. F. 306176, 11 déc. 1900-12 mars 1901).

Les rouleaux fixe et fou A, B, ont une série de gorges C, d'une largeur convenable et espacées à distances régulières (fig. 174 et 175).

Un nombre correspondant de bandes métalliques ou déchargeurs D, sont rattachées aux traverses ou barres transversales E, F, des plates-formes mobiles à sécher G ; ces bandes métalliques sont passées autour du côté pinçant des rouleaux A, B, dans ces gorges C, puis rattachées à nouveau du côté opposé desdites traverses ou barres transversales.

Le rouleau fou A est monté dans des supports coulissants H et il est maintenu en contact, le rouleau B qui est dans des supports fixes, au moyen de leviers J, pivotant en J', et de ressorts K.

Lorsque la pièce à teindre P a été passée entre les rouleaux A, B, la machine dégorgeuse est immergée dans le liquide de la cuve R et mise en marche ; les rouleaux A, B maintiennent la pièce en voyage continu à travers le liquide.

La pièce adhère très souvent à l'un ou l'autre et se trouve alors en contact

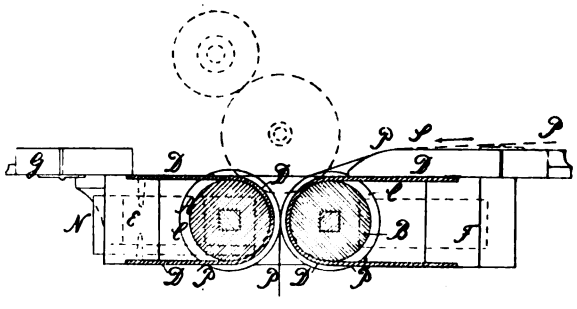


Fig. 174. — Coupe.

avec les bandes déchargeuses D, qui enlèvent ou déchargent la pièce du rouleau de la manière

Digitized by Google

indiquée en pointillé à la figure 174. Quand la pièce tombe, elle se trouve disposée en plis pour

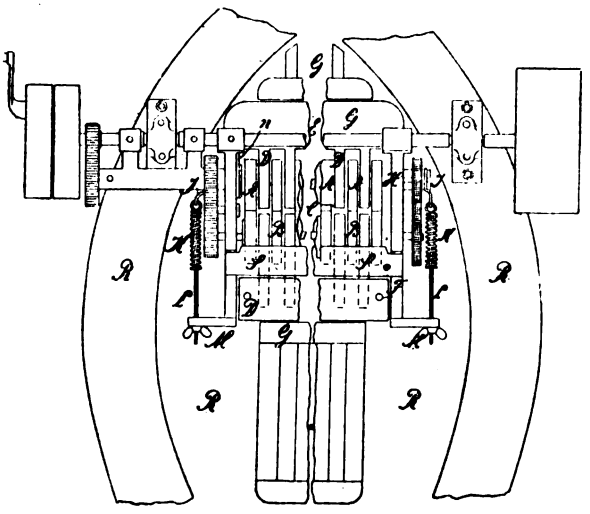


Fig. 175. — Plan.

être passée à nouveau entre les rouleaux sans possibilité de détérioration.

Machine rotative à sécher et à teindre le fil avec rotation simultanée continue des cylindres porte-fil, pour les fils mercerisés [*Dolder*] (B. F. 307800, 4 févr.-10 mai 1901).

Sur l'arbre *a* sont clavetés deux disques en étoile *f* et *c*, munis chacun d'une couronne *d* et *e* reliées entre elles d'une façon rigide par les traverses *f g h* et *i*. Les deux étoiles sont munies de 12 cylindres porte-fil intérieurs, tandis que les deux

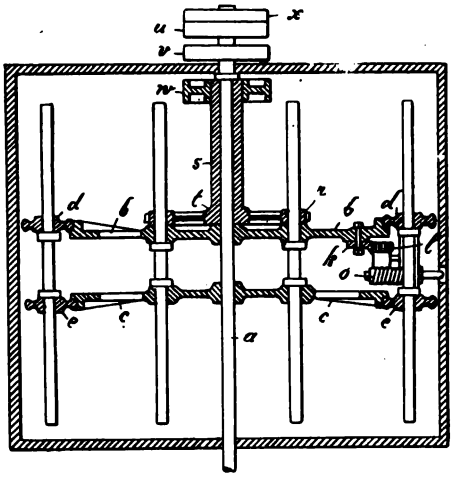


Fig. 176. — Coupe verticale.

couronnes *d* et *e* portent les cylindres porte-fil extérieurs. Ces couronnes dépassent légèrement les étoiles sur les deux côtés pour recevoir les écheveaux de fil. Pour la tension des fils l'une des étoiles *p* est munie d'un segment denté *h* qui engrène avec la roue dentée *l*.

Le dévidoir se trouve renfermé dans une cage *q*, en fonte, avec des portes et chauffée par tuyaux à ailettes *p*.

Le mouvement de rotation constant des cylindres porte-fil empêche un séchage irrégulier, et, par conséquent, un aspect inégal du fil. Par suite de la forte friction du fil sur les cylindres porte-fil produite par la grande tension du fil, les parcelles de coton qui ont été dissoutes par le mercerisage sont

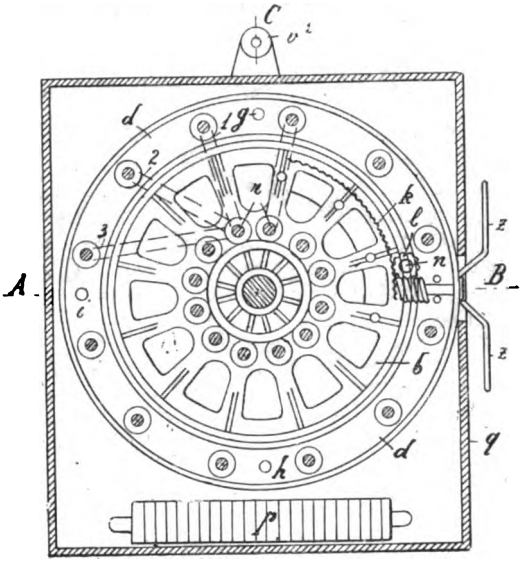


Fig. 177. — Coupe horizontale.

détachées complètement et lancées au loin par le mouvement de rotation, de sorte que le fil reçoit un aspect plus brillant et plus libre.

Perfectionnement aux machines à teindre ou laver les tissus [*Du Closel et Blanc*] (B. F. 308581, 1er mars-5 juin 1901).

Les machines à teindre ou laver les tissus en boyau comprennent : fig. 178 un bac B, un rouleau d'entrat-

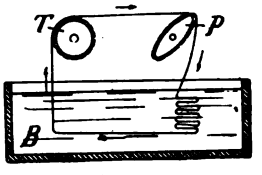


Fig. 178.

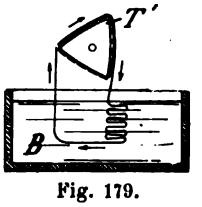


Fig. 179.

nement du tissu avec tourniquet T, et un appareil de pliage P destiné à établir le tissu sur le bain de teinture.

L'invention consiste à supprimer le plieur P, et à obtenir son effet par le tourniquet T (fig. 179), prismatique à section triangulaire T, qui produit l'entraînement du tissu et l'étale en même temps automatiquement.

Procédé et machine pour teindre, blanchir et apprêter des fibres et matières textiles [*Skoupil*] (B. F. 308129, 14 fév.-20 mai 1901).

La machine se compose d'un tambour centrifuge A, ouvert des deux côtés et dont l'enveloppe *e* a des extrémités non perforées *f*, recourbées vers l'intérieur. Le tambour A est entouré d'une chaudière fixe *c*, de diamètre supérieur et possédant une enveloppe de chauffage, ou de refroidissement D.

Le tambour centrifuge A communique par des tuyaux 2,3 et 4 des raccords 5 et 6, et la chaudière C par des tuyaux 7 et 8, avec une pompe E.

La matière à traiter (tissu, fils, etc.) est enroulée à l'état tendu autour de l'enveloppe *c* du tambour

Digitized by Google

centrifuge : on amène alors dans la chaudière *e* le liquide par lequel on veut traiter la matière.

Pendant la rotation du tambour centrifuge, le liquide contenu dans celui-ci est projeté par la force centrifuge à travers la matière enroulée sur le tambour, pour teindre, blanchir, etc.

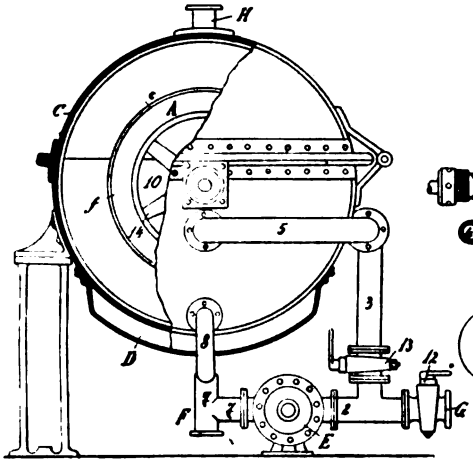


Fig. 180.

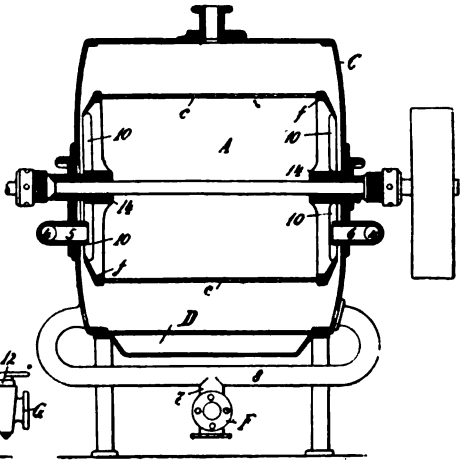


Fig. 181.

Lorsque la chaudière C est presque remplie de liquide, celui-ci est forcé de se presser sur les parois latérales de la chaudière, d'où il est refoulé par les bras obliques en formes de tranchants, à l'intérieur du tambour et par conséquent, à travers la matière à traiter.

Lorsqu'on emploie de petites quantités de liquide, le liquide qui a traversé la matière s'accumule au fond de la chaudière C et sera continuellement refoulé dans le tambour A par la pompe E.

Machine à teindre les cannettes avec tuyau d'admission de la flotte de teinture s'élargissant en entonnoir [*Wolf*] (B. F. 309121, 18 mars-20 juin 1901).

Le bac de teinture *a* est muni de la paroi de séparation destinée à recevoir les cannettes ou bobine et est reliée, par les tuyaux *e*, *f*, avec la pompe *d*.

Fig. 182.

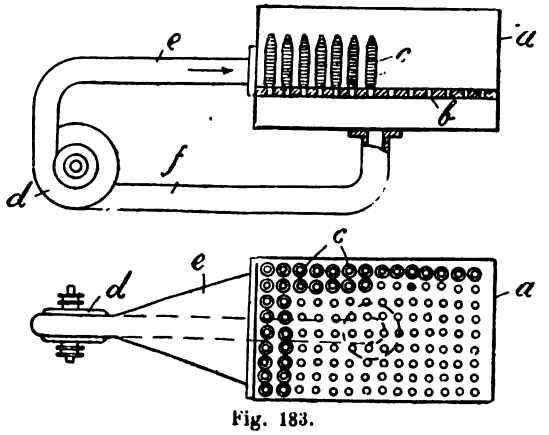


Fig. 183.

La flotte de teinture est donc refoulée de la manière connue d'un mouvement circulaire continu à travers les fils. Le tuyau *e* s'élargit en entonnoir (fig. 183) de telle sorte qu'à son embouchure il est presque aussi large ou tout aussi large que le bac à teinture *a*, et la flotte de teinture arrive en nappe à l'entrée.

Perfectionnements aux appareils à traiter les matières textiles par circulation de fluides [*Weiss*] (add. du 7 mars-12 juin 1901 au B. F. 295947).

Dans l'appareil pour le traitement (blanchiment, teinture, etc.) des matières textiles par circulation de liquides, on combine le récipient à liquide de réserve M surmontant la cuve à marchandise à traiter avec un robinet de manœuvre R intercalé dans la tuyauterie reliant la pompe qui maintient le liquide en circulation au dit récipient M et à la cuve à marchandise, et construit de manière à établir, dans une position de sa clef la communication du tuyau de refoulement de la pompe avec la partie supérieure de la cuve, en reliant la partie

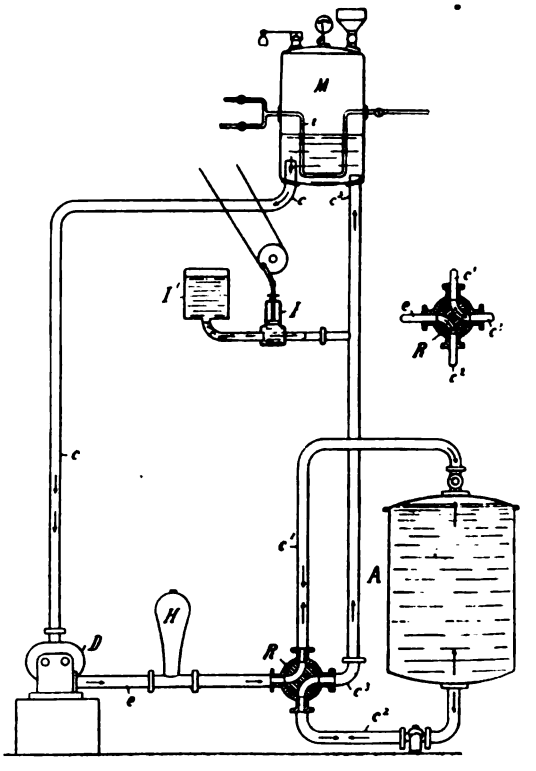


Fig. 184.

inférieure de celle-ci au récipient à liquide de réserve M, ou à relier, dans une autre position de la clef de robinet, le tuyau de refoulement de la pompe à sa partie inférieure de la cuve, alors que la partie supérieure de celle-ci communique avec ledit récipient M.

Perfectionnements aux objets servant de support aux textiles pour les opérations de teinture ; encollage, apprêt et en général

Digitized by Google

de traitement par un liquide quelconque [*Diederichs*] (B. F. 309356, 25 mars-27 juin 1901).

Ces trous, fentes ou cannelure répartis et situés d'une matière qui peut varier suivant les cas, sont destinés à faciliter aussi complètement que possible l'accès du liquide dans toutes les régions de la masse textile.

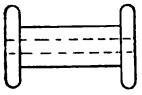


Fig. 185.

Fig. 185 *bis*.

Les figures 185 et 185 *bis* représentent une bobine ordinaire trouée suivant son axe.

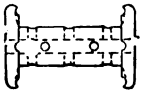


Fig. 186.

Fig. 186 *bis*.

Les figures 186 et 186 *bis* représentent, une bobine modifiée selon l'invention ; à l'orifice ordinaire pratiqué dans l'axe de cette bobine se raccordent des canaux aboutissant sur sa surface cylindrique, en outre, des rainures sont pratiquées sur la surface interne des ailes. Les figures 187 et 187 *bis* représentent une autre bobine.

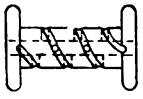


Fig. 187.

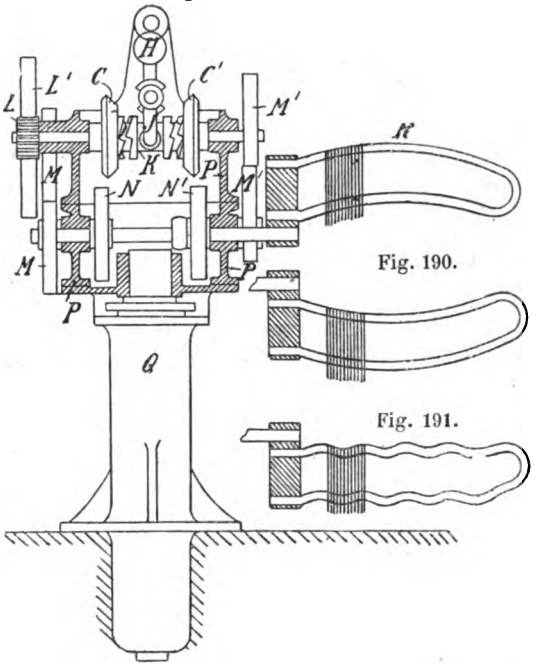
Fig. 187 *bis*.

Perfectionnements dans les appareils à teindre et à laver toutes matières filamenteuses [*Corron*] (add. du 2 avr.-10 juill. 1901 au B. F. 302472).

Pour donner aux porte-mateaux, dans leur rotation, des vitesses successives différentes, on se sert de doubles engrenages excentrés.

A, dynamo qui actionne par les engrenages B et B¹, réducteurs de vitesse, le jeu de pignons coniques

Fig. 189.



C, C¹ du changement de marche automatique obtenu au moyen de la vis sans fin E, qui commande une

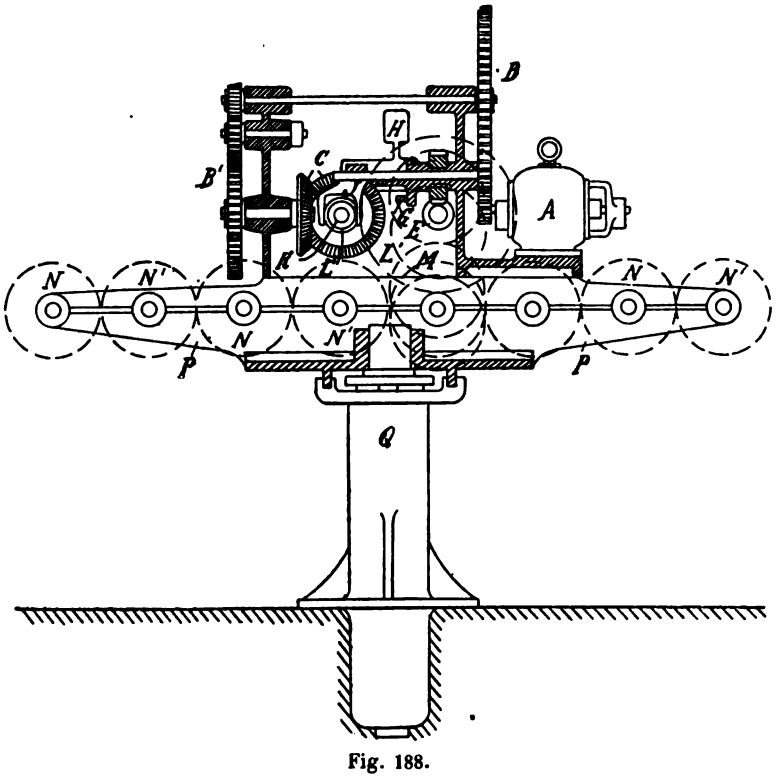


Fig. 188.

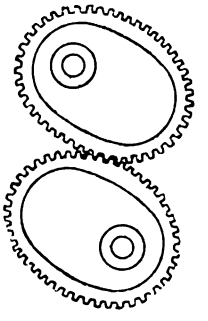


Fig. 192.

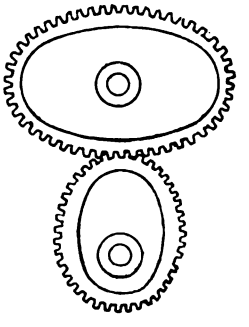


Fig. 193.

roue hélicoïde F, calée sur une douille portant une touche G.

Les engrenages L, L¹ transmettent la marche dans les deux sens aux doubles engrenages excentrés dont il a été parlé ci-dessus, tels que M, M¹, et de là, à une série d'engrenages cylindriques N, clavetés directement sur les axes des porte-écheveaux ou palettes R.

Quant au double jeu de roues elliptiques ou excentrées M, M¹ et des engrenages cylindriques N et N¹ indiqués, il a pour but d'obtenir dans les deux sens de marche un passage accéléré des porte-écheveaux,

Digitized by Google

toujours quand leur partie excentrée est en bas, et ralenti dans la position inverse.

Les organes de cette machine sont montés sur un bâti P porté par un piston hydraulique.

Au lieu des engrenages excentrés ci-dessus M, M¹, on pourrait employer des engrenages elliptiques, ou autres équivalents, donnant aux porte-mateaux dans leur rotation déjà excentrée, des vitesses successives différentes.

Les porte-mateaux convexes (fig. 189 à 191), concaves ou ondulés, pourront soit être formés de tubes ou de bords ronds recourbés sur eux-mêmes, soit de palettes proprement dites pleines, ou découpées, affectant sur une ou leurs deux faces les courbures indiquées.

IMPRESSION. — **Nouvelle méthode d'impression sur chaîne** [*Alexandre*] (B. F. 310778 29 mai-21 août 1901).

La chaîne étant préparée et ourdie sur un premier rouleau est passée successivement dans deux peignes semblables à ceux employés pour le tissage. Ces peignes sont disposés parallèlement sur une table d'impression ou à l'entrée et à la sortie d'une machine à imprimer quelconque, et à une distance seulement suffisante pour que l'impression puisse se faire entre eux à la planche ou au rouleau, et par les moyens ordinaires; la chaîne se déroulant du premier rouleau, et reposant sur la table ou la surface d'impression entre les deux peignes, s'enroule sur un second rouleau avec une tension assez forte pour que la partie comprise entre les deux peignes soit parfaitement tendue et disposée absolument comme elle le sera plus tard dans le dessin.

Dans le cas de l'impression sur rouleau, à marche continue, on pourra éviter le frottement des fils imprimés contre les dents du peigne de sortie, en employant un peigne à dents circulaire tournant à la même vitesse que la chaîne, et accompagnant celle-ci sans cesser de la guider.

Brevet à comparer au B. F. *de la Soc. lyon. de teinture ci-dessous.*

Combinaison du travail au pochoir avec le travail du papier peint [*Desfossé*] (add. du 1er avr.-5 juill. au B. F. 300074).

Impression sur chaîne [*Sté lyon. teinture*] (B. F. 310774, 7 mai-21 août 1901).

On supprime le tissage préalable des chaînes, toujours couteux, en ourdissant la chaîne avec une envergure à chaque extrémité et la piquant avec le peigne en dedans d'une envergure telle qu'elle sera sur la machine à tisser. Pour imprimer à la main, on saisit l'extrémité de la chaîne sur un rouleau à baguette placé en tête de la table et on déroule la chaîne jusqu'au rouleau situé à l'autre bout de la table à imprimer; puis on fait tendre fortement la chaîne, et on glisse convenablement le peigne resté en tête de table jusqu'à l'autre bout. Dans ce mouvement le peigne sera gardé par un dispositif approprié.

Les fils sans ordre n'auraient donné qu'un dessin déformé; ils sont redressés et mis mathématiquement à la place qu'ils doivent occuper sur le dessin, sur le métier à tisser, le piquage au peigne étant celui nécessaire à la production de l'étoffe désirée.

Pour l'impression au rouleau, on adapte le peigne portant la chaîne à un dispositif, fixé et placé derrière le presseur de la machine. On met en mouvement: la chaîne se déroule, entraînée par la machine, et le peigne agit à la continue en redressant les fils.

APPRÊTS ET SÉCHAGE. — **Rame continue couverte pourvue de dispositifs permettant d'accélérer le travail et de traiter des tissus lourds pelucheux** [*Lamperté*] (B. F. 306844, 4 janv.-13 avr. 1901).

Cette rame couverte est caractérisée par des soupiraux *a* pourvus de trappes *b* (fig. 194) ménagés dans la couverture supérieure, et surmontés par une cheminée, débouchant au dehors de la salle de

Fig. 198. Fig. 199. Fig. 194.

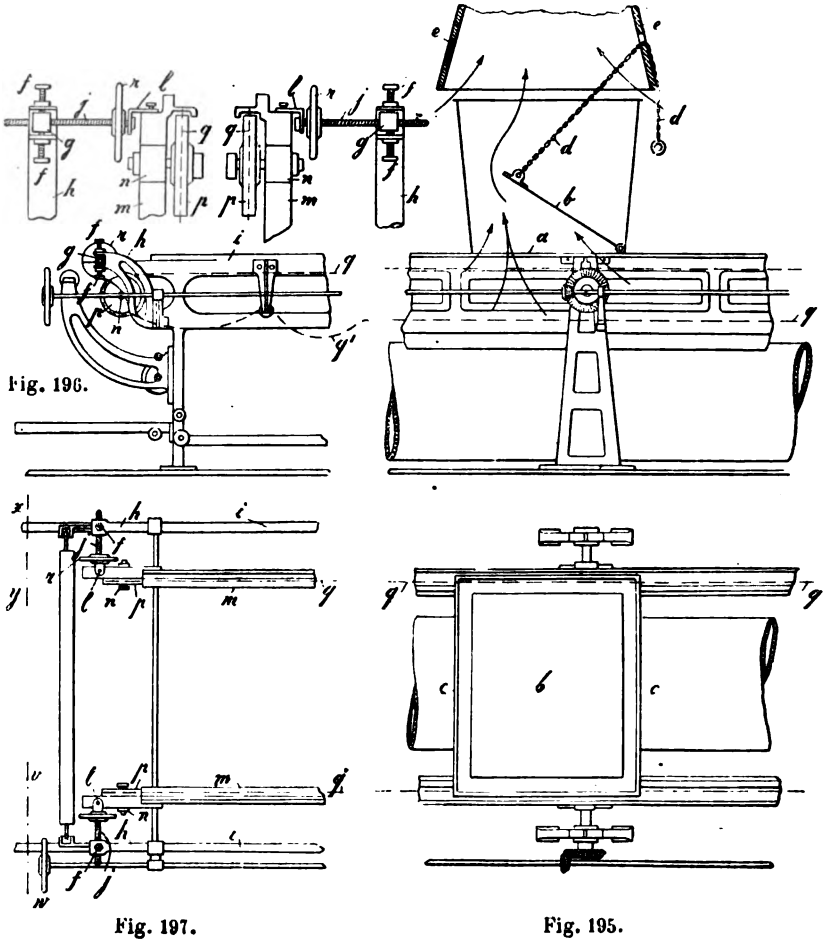


Fig. 196.

Fig. 197. Fig. 195.

Digitized by Google

la machine, dans le but de déterminer un renouvellement de l'atmosphère de la salle par l'action de la vapeur qui se dégage du tissu soumis au traitement et qui entre dans la cheminée.

Pour guider le tissu plus rapidement, les arbres à vis *pp*, filetés en sens contraire, s'engagent d'un côté dans des écrous *gg* logés dans les cuissards *ii* du bâti de la machine et se rattachant de l'autre aux guide-chaînes *mm* qu'ils permettent d'élargir ou de rétrécir en tournant à la main les arbres à vis *pp*.

Nouveau séchage des étoffes et dispositif propre à sa réalisation [*Demerliac*] (B. F. 309184, 20 mars-21 juin 1901).

Un coffre fermé A renferme l'ensemble du mécanisme, composé d'une série d'arbres parallèles B, sur lesquels sont montées par paires, les roues à chaînes C.

Sur ces roues C, circulent deux chaînes à aiguilles sans fin D, disposées verticalement ou horizontalement recevant l'étoffe qui y est accrochée, et sort en E', pour se plier en F.

L'injection d'air sec et chaud dans l'intervalle des circuits, s'effectue par une série de boîtes à air G (fig. 201), branchées sur les conduits H d'arrivée d'air sec et chaud, et qui envoient l'air sur les deux faces de l'étoffe au moyen d'une série de fentes formant tuyères disposées suivant la nature de l'étoffe, soit droites, soit obliques, de façon à laisser passer de minces lames d'air, qui traversent l'étoffe, ou arrivent sur celle-ci sous un certain angle.

La vitesse de sortie de l'air est d'environ 5 à 10 mètres à la seconde.

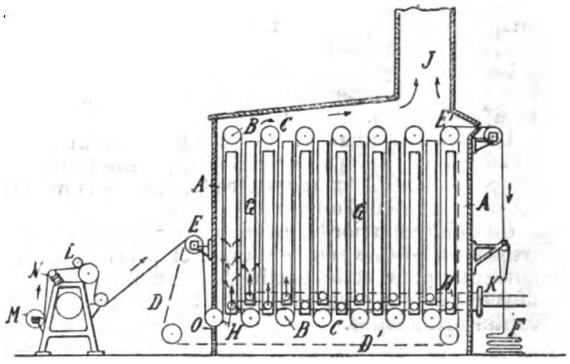


Fig. 200.

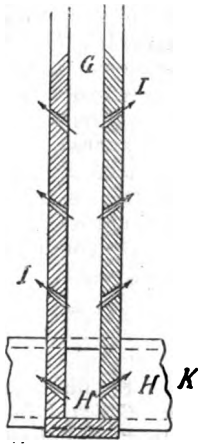


Fig. 201.

L'air saturé sort au bout des intervalles laissés entre les boîtes à air G et l'étoffe, et est expulsé par un conduit J, formant cheminée.

Cylindre à dessin en métal pour l'impression chimique au rouleau [*Hoz*] (B. F. 308386, 23 févr.-30 mai 1901).

Ces cylindres, d'un profil continu, présentent sur toute leur périphérie une surface homogène dure et polie uniformément; on les obtient sans soudure, par étirage, laminage, etc., ils sont à leurs deux extrémités munis de fonds qui les réunissent à leurs arbres; au milieu de chaque cylindre existe une cloison de renforcement.

Confection d'étoffe gaufrée d'un côté et finie de l'autre [*Moehlau et Söhne*] (B. F. 309521, 30 mars-2 juill. 1901).

On gaufre d'un côté l'étoffe écrue, blanchie ou colorée ou imprimée, puis on l'apprête et tire à poil le côté non gaufré.

Procédé et machine pour teindre, blanchir et apprêter des fibres et matières textiles [*Skoupil*] (add. du 19 avr.-27 juill. 1901 au B. F. 308124).

Extension du procédé aux corps comme le sucre, le sel, etc.

Perfectionnements aux machines et appareils de passage et de finissage des tissus [*Curnock et Sutcliffe*] (B. F. 309454. 28 mars-29 juin 1901).

Le tissu à traiter passe d'une manière continue d'abord sur le rouleau C, à droite de la figure 1, puis il est entraîné par le ruban J entre les feuilles G et H, et passe ainsi entre les rouleaux D et F et sur le rouleau B de la série des rouleaux chauffés; il reçoit ainsi son lustre et passe ensuite de la même manière dans la série des rouleaux froids, où le lustre se fixe d'une façon permanente; le tissu K s'enroule alors directement sur une ensouple où passe un appareil de pliage et de coupage. Les rouleaux peuvent être recouverts de papier ou autre matière appropriée.

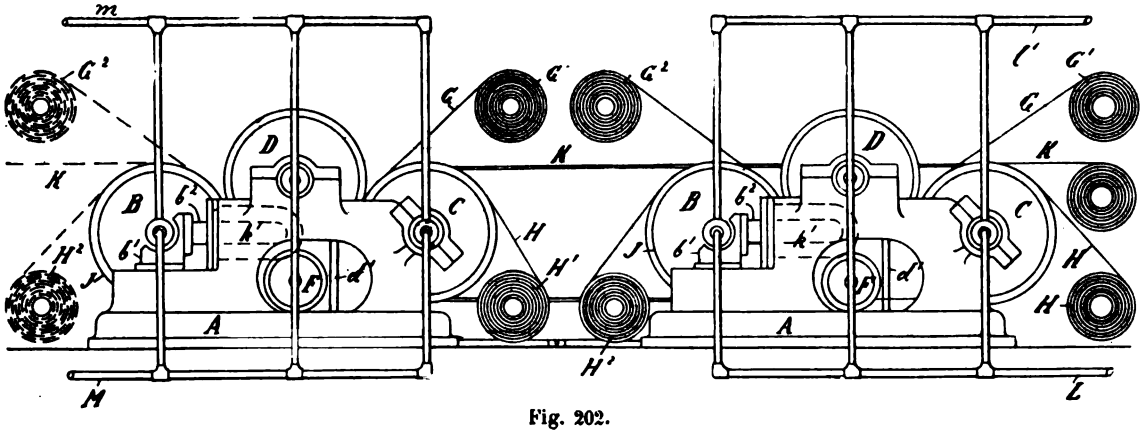


Fig. 202.

Digitized by Google

ÉCHOS ET NOUVELLES

Une expérience intéressante va être faite par la *Bradford Dyers'Association* qui est en train d'aménager une de ses usines à Huesworth pour la teinture de la soie en pièce. Le *Mercury*, de Leeds, dit qu'une certaine maison anglaise, ayant une grande réputation dans le commerce de la soie et disposant de fonds énormes, poursuit le but de découvrir le secret de la supériorité des Français et d'obtenir, elle aussi, les mêmes résultats. L'un des associés des des plus compétents est allé en France et y a passé quelque temps pour voir et écouter tout ce qu'il pouvait. Il a ramené un homme qui avait été occupé dans une teinturerie de soie. Une fois ici on lui a donné tout ce qu'il demandait. Mais même alors quelque chose ne marchait pas. L'homme ne pouvait pas teindre les pièces de soie comme on les teignait en France et, en ce qui concerne le commerce général, on ne fit que des expériences désolantes. On peut dire que la maison manipulait avec beaucoup de succès un genre particulier de soie en pièces, mais, d'une façon générale, la situation des Français n'était pas menacée sérieusement au bout de tous ces efforts pour obtenir leur secret. La soie filée, en écheveaux et en chaînes a été et est encore teinte dans le district de Bradford et Huddersfield, mais non en pièces. Bradford semble vouloir y arriver et si la *Bradford Dyers'Association* réussit, *et nous espérons qu'il en sera ainsi*, en plaçant Warstedapolis sur un pied d'égalité avec les teinturiers français sous ce rapport, non seulement elle en tirera de gros bénéfices pour elle-même, mais encore elle fera beaucoup pour rehausser la réputation de la ville comme centre textile (*Dyer*).

***

D'après le *Dyer*, M. J.-H. Gartside a donné sa démission comme président de la *Calico Printers'Association* pour raison de santé et M. Robert P. Hewit, de la maison Hewit et Wingate, a accepté le fauteuil. Le compte rendu des affaires pour les premiers six mois jusqu'au 30 juin n'est pas d'une lecture agréable pour les actionnaires; les directeurs peuvent dire il est vrai : « Nous nous attendions à une mauvaise année, mais nous avons passé une période encore pire que nous ne prévoyions. » La guerre, la famine aux Indes et les troubles en Chine y comptent pour beaucoup. La *Bleachers'Association* et la *Sewing Cotton Co* ont également passé une mauvaise période et il semble qu'il n'y a pas de chance pour une amélioration immédiate.

Il ne serait pas raisonnable de s'abandonner de suite à des conclusions pessimistes, mais beaucoup se sont posé la question de savoir si une combinaison lucrative est possible avec les industries de la teinture et de l'impression, qualifiées de scientifiques par le *Dyer*.

En d'autres termes, pour qui veut bien lire entre les lignes, les trusts ont du plomb dans l'aile, et comme les rats à l'approche d'un naufrage, le président Gartside, un malin, se retire prudemment.

***

MM. Brooke Simpson et Spiller Ld ont tenu récemment une réunion extraordinaire de leurs actionnaires; il en résulte que cette compagnie historique se trouve en liquation, avec pour liquidateurs MM. W. E. Johnran et F. S. Lucey, comptables-experts. Le premier de ces messieurs occupait le fauteuil présidentiel et fit savoir que le contrat de vente de la compagnie dans lequel s'étaient engagés les directeurs, n'était que provisoire et avait besoin du consentement du liquidateur. Il s'opposa formellement à la vente proposée, partageant à ce sujet l'avis des actionnaires convoqués. Les efforts faits par un des ex-directeurs, pour assurer le maintien de l'affaire ont par conséquent échoué et probablement le liquidateur est prêt à recevoir une nouvelle offre d'achat.

BIBLIOGRAPHIE

FORTSCHRITTE DER THEERFARBEN FABRIKATION UND VERWANDTER INDUSTRIEZWEIGE, Von Dr P. FRIEDLAENDER. 5e vol., 1897-1900. — Berlin, 1901. Prix : 50 francs.

M. Friedlaender continue la consciencieuse publication des brevets allemands relatifs aux matières colorantes et à leurs matières premières. Le volume qui vient de paraître, il y a quelques mois, n'a pas moins de 1 000 pages, grand format.

L'intérêt de cet ouvrage, outre le texte in extenso des brevets, réside dans les courtes, mais substantielles notices dont l'auteur fait précéder les différents chapitres ainsi que dans les notes qui accompagnent les brevets importants.

Dans le présent volume, une partie a été réunie aux brevets concernant les procédés de la teinture et d'impression.

Les produits pharmaceutiques tiennent une place considérable (130 pages) et le supplément qui suit, n'a pas moins de 39 pages. Des tables très complètes (25 p.) terminent l'ouvrage.

On doit remercier M. Friedlaender de son laborieux travail ; c'est une source unique et précieuse de documents pour cette partie de la chimie, dont le développement croît sans cesse : les matières colorantes artificielles.

***

RESEARCHES ON CELLULOSE, 1895-1900, by CROSS et BEVAN, 1 vol. de 175 pages, London, 1901.

Il n'est pas facile de faire un compte rendu du nouveau livre de MM. Cross et Bevan, car il sort de la manière ordinaire. C'est un exposé complet des travaux exécutés sur la cellulose pendant ces cinq dernières années ; mais à part un petit nombre de pages concernant certaines vues d'ensemble, le reste est formé par un résumé des mémoires et des ouvrages publiés sur la cellulose ou ses dérivés.

C'est donc une source précieuse ou se trouvent réunis tous les documents relatifs à cette question complexe, intéressante, et importante, de la cellulose. Il forme le supplément de l'ouvrage classique des mêmes auteurs sur la cellulose, dont la traduction française, a été faite par la *R. G. M. C.*

***

PRAKTISCHES HANDBUCH DES ZEUGDRUCKS HERAUGEBEN, von Dr Ed. LAUBER, 1re livraison du 1er volume. — Leipzig, 1901. Prix : 2 fr. 50.

ERRATA

Page 256, 2e colonne, 6e ligne, *au lieu de :* par réflexion, *lire :* par transparence.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

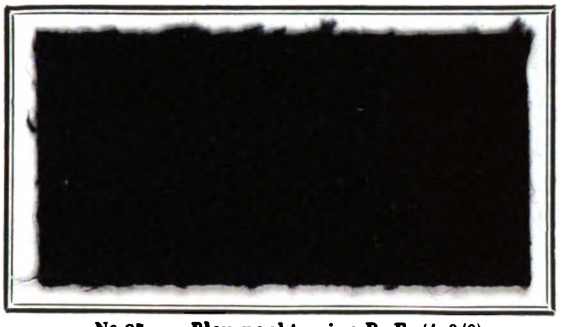
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 59. Tome V. 1er Novembre 1901.

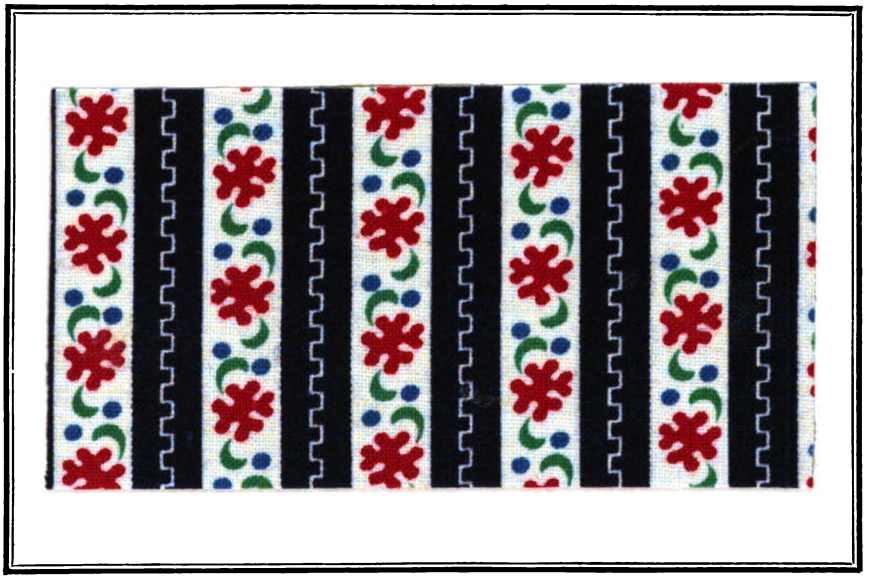
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XIII.



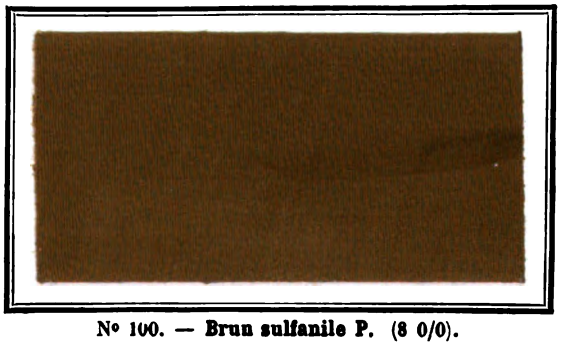
N° 97. — **Bleu naphtamine B. E.** (4 0/0) développé au β-naphtol.

N° 98. — **Bleu naphtamine G. E.** (4 0/0) développé au β-naphtol.

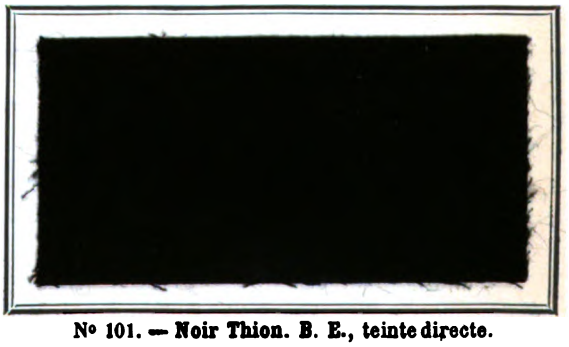
(*Kalle et Cie*)



N° 99. — **Tissu imprimé avec gravure faite par photographie avec écran et rongeage à l'acide.**



N° 100. — **Brun sulfanile P.** (8 0/0).



N° 101. — **Noir Thion. B. E., teinte directe.**

(*Kalle et Cie*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

5e Année — N° 60. — Tome V — 1er décembre 1901

L'EXPOSITION ROUENNAISE DES ARTS APPLIQUÉS A LA DÉCORATION DES TISSUS

Par MM. Jos. DÉPIERRE et Geo. DUBOSC.

La Société Industrielle de Rouen organisa en juillet 1901, une exposition des Arts appliqués à la décoration des tissus, qui fut la première manifestation de ce genre qui se soit produite en France. Cette Exposition embrasse l'ensemble de tous les textiles, montre les applications les plus variées de l'Art à la décoration des tissus, depuis les périodes les plus éloignées jusqu'à nos jours. Conçue avec la méthode la plus rationnelle pour l'éducation des artistes, des fabricants et du public, elle retrace l'histoire de l'art appliqué des tissus artistiques, anciens et modernes, classés avec le soin le plus méticuleux pour servir à tous. Un semblable effort dans l'industrie d'art en province, n'avait jamais été tenté et il a pleinement réussi.

La Société Industrielle de Rouen explique elle-même les motifs qui l'ont déterminée à faire cette Exposition dont les résultats peuvent avoir une immense portée, aussi bien au point de vue économique qu'artistique. Son Comité d'organisation s'exprime ainsi dans les quelques lignes suivantes que nous relevons dans la préface du catalogue général.

« Si connues que fussent les toiles peintes, les « tissus décorés et les indiennes de Rouen, on les « considérait, dans le monde commercial et dans le « monde artistique, comme des productions à bon « marché, sans caractère d'art et, malgré les efforts « tentés à différentes époques en vue de relever le « niveau de la fabrication rouennaise, l'indienne de « Rouen était considérée comme inférieure à l'in- « dienne de Mulhouse.

« La Société Industrielle a cherché à isoler les motifs de cette situation. Dans une intéressante enquête faite auprès de tous les industriels d'art de « la région, elle a recueilli leurs doléances et elle « est arrivée à cette conviction : que l'infériorité « artistique de la production locale était due au peu « d'intimité, au peu de contact existant entre les « artistes producteurs et les industriels, les chimistes « qui avaient pour mission de réaliser sur tissu les « conceptions des dessinateurs.

« Elle a acquis, de plus, la certitude que l'organi- « sation vicieuse de l'École des Beaux-Arts, dont « l'influence sur la production artistique locale eut « dû être énorme, était pour beaucoup également « dans cet état de chose.

« Elle en a obtenu la réforme et la réorganisation.

« A cette même époque paraissait le volume « de M. Marius Vachon sur les industries d'Art en « France, où l'écrivain signalait courageusement les « causes de décadence qui nous frappaient et indi- « quaient les remèdes à y apporter. Il relevait les « méthodes employées en Allemagne et indiquait « combien avait été grande l'influence, sur les indus- « tries d'art allemand, des musées d'art décoratif.

« Comme les ressources de la Société industrielle « ne lui permettaient pas d'organiser immédiate- « ment un musée d'art décoratif, elle résolut alors « de tenter au moins une Exposition d'arts appli- « qués à la décoration des tissus ou pendant quelques « mois, pussent être réunis sous les yeux du public, « des artistes, des industriels, des ouvriers, une col- « lection aussi raisonnée, aussi complète que pos- « sible de tissus décorés.

« Elle se mit à la tâche avec ardeur et à la suite « d'un voyage que le président du comité d'organi- « sation et certains membres de ce comité firent en « Allemagne, l'excellence du but apparut à tous avec « une lumineuse clarté.

« Grâce au concours de la Ville de Rouen, du dé- « partement de la Seine-Inférieure, de la Chambre « de commerce, de nombreux et généreux souscrip- « teurs, grâce aussi à l'appui de l'Union des arts dé- « coratifs, des manufactures de l'État, des écoles « diverses, du Garde-meuble, des nombreuses socié- « tés industrielles, comme celle de Mulhouse, d'El- « beuf, des musées de Colmar, etc., etc., etc., des « collectionneurs de toutes sortes et de tous pays, la « Société industrielle de Rouen est arrivée à réunir « dans son Exposition, l'un du plus beaux et des plus « complets ensembles de textiles ornementés qu'il « ait été donné de rapprocher.

« D'une pareille Exposition, des enseignements « doivent découler : devant cette unique et immense « leçon de choses, depuis les plus savants jusqu'aux « plus humbles, tout le monde a chance d'apprendre « un fait qu'il ignorait. »

Digitized by Google

Cette tentative intéressante servira de point de départ au renouveau artistique de l'indienne et de tous les tissus façonnés, disons qu'elle est tout à l'honneur de M. Louis Besselièvre qui a été le promoteur et l'âme de ce grand mouvement d'art.

Qui eût dit, il y a quelques années, dans ce milieu de la vieille fabrication rouennaise si hostile à toute nouveauté, qu'un jour viendrait où elle se montrerait novatrice ; qui se fût douté qu'elle prendrait la tête du mouvement qui emporte toutes les industries à présent vers des idées plus jeunes et plus larges. C'est ce qui est arrivé cependant et c'est ce qui frappe dès l'abord dans cette exposition.

Quoique restreinte et renfermée tout entière dans le rez-de-chaussée du Palais des musées, elle est aussi complète que possible, elle représente depuis l'antiquité jusqu'à nos jours, toute l'histoire des tissus brochés, brodés et imprimés. La filiation des genres, leur transformation, l'influence du temps et des mœurs sont parfaitement établis et nous ne pouvons résister à emprunter à M Thiébaut-Sisson, les quelques lignes où il dépeint à grands traits les diverses modifications qu'à subies le tissu historié sous une forme quelconque. (Voy. le *Temps* du 8 juillet 1901.)

« La partie rétrospective, dit-il, est une merveille de goût, d'érudition et de méthode. Aux débris de vêtements que les fouilles exécutées en Égypte par M. Gayet, ont récemment exhumés et qui jettent sur les transformations du costume, au IIIe et au IVe siècle de notre ère, un jour si curieux, on voit par un enchaînement naturel, succéder la série des étoffes byzantines, orientales, hispano-mauresques avec leurs décors, plus tard reproduits par les industries chinoises, japonaises, de lions, de perroquets affrontés.

« Donnez un peu plus de mouvements à ces lions, placez près d'eux des figures d'un mouvement plus observé, plus juste, vivifiez le décor ornemental où ils s'encadrent et vous aurez sous les yeux le moyen-âge.

« Raidissez de nouveau les motifs, stylisez davantage les figures, imprégnez-les d'un peu plus de grâce antique et vous aurez sous les yeux la Renaissance. Mettez de côté les figures, donnez à l'imitation de la nature caractérisée par les fruits, par les fleurs, une place prépondérante et vous aurez l'art sévère du XVIIe siècle. Ramenez-y la figure, encadrez-la de frais rinceaux, donnez-lui une liberté, une souplesse dont les âges précédents n'ont pas connu le secret et vous aurez l'art léger du XVIIIe siècle. Introduisez-y la représentation des scènes contemporaines, vous aurez l'art de Louis XVI et de la Révolution.

« Raidissez, engoncez à nouveau toutes les formes, revenez aux motifs, fleurs et fruits, vous aurez une sensation très exacte du goût moyen sous l'Empire, sous la Restauration. Gardez le même décor, mais forcez la note des couleurs, durcissez les tons, forcez, jusqu'à la rendre criarde, l'harmonie antérieurement délicate des couleurs, vous aurez le Louis-Philippe. Rentrez un peu plus dans la vie, revenez à la vérité, en vous inspirant des motifs Louis XVI, mais avec une richesse plus lourde, avec des colorations plus épaisses, vous donnerez la note du second Empire. Rapprochez-vous davantage de la vie, revenez à la vérité encore plus et la note que vous donnerez sera celle du XIXe siècle en son agonie. Tel est, en gros, le parcours que de siècle en siècle vous aurez fait faire à vos yeux. Voilà pour le style et les formes. »

Les moyens d'exécution sont divers. Peu variés au début, avec les broderies coptes et les brochés byzantins, on devait à la longue le diversifier au possible. Les trésors d'église, les velours de Venise, les tentures d'Orient, nous montrent les diverses manières dont le moyen-âge a compris l'art des tissus. L'Italie, l'Espagne, la France, les Flandres, nous enseignent comment le même art s'est prêté pendant le XVIe siècle à la décoration de la personne humaine et à la parure des personnes sacerdotales. Les costumes du XVIe et du XVIIe siècle sont pour les étoffes et les broderies décoratives, l'illustration la plus instructive des règnes de Louis XIV, Louis XV, Louis XVI.

Jusqu'ici, nous ne voyons comme matières que le lin, la laine, la soie, les velours. Le coton nous fait entrer dans une phase toute nouvelle, l'étoffe et le décor se démocratisent et aux tissus employés jusque-là, se substituent les perses, les indiennes. Le somptueux décor des broderies est remplacé par l'impression pure et simple. A la fabrication à la main se substituera la fabrication mécanique — à l'art personnel d'autrefois, un autre art succède, accessible à tous par le prix et, par là, très différent de caractère ; aussi, inventé et créé pour la foule, il en portera la marque, il en respectera les idées et les goûts et ce caractère, d'année en année plus tranché, devient celui du XIXe siècle. Cette introduction du mécanisme dans l'art occasionne nécessairement des perturbations économiques ; les vraies fabriques se créent, s'étendent, se transforment, et ces modifications qui se sont faites, non de génération en génération, mais d'année en année, provoquent chez tous, des genres de plus en plus modernes ; on invente des décors nouveaux. On s'exerce à des motifs et à des modes de fabrication différents et c'est alors que la fabrication rouennaise, réveillée de sa léthargie industrielle, se ressaisit et, forcée par la nécessité, cherche à se rajeunir et à se mettre à la hauteur des fabrications modernes.

De là le point de départ de cette exposition que nous allons maintenant visiter en détail.

Donnons d'abord quelques chiffres sur son emplacement.

L'ensemble occupait dix-sept grandes salles qui comprenaient une surface totale de 1,875 mètres carrés, plus les surfaces murales latérales toutes abondamment garnies et représentant plus de 3000 mètres carrés, soit un ensemble de plus de 5 000 mètres carrés, puisque les vitrines intérieures ne sont pas prises en considération.

L'entrée a été fixée à un prix très modique, de façon à fournir à tout le monde ce régal

Digitized by Google

des yeux, en même temps que forcément, le visiteur s'instruisait; le nombre des entrées pour les trois mois qu'a duré l'Exposition a été de près de 50,000 (payantes et non payantes), ce qui fait une moyenne très respectable de 550 visiteurs par jour, eu égard au peu de temps qu'a duré cette Exposition.

Quant à la classification, elle a été divisée en 11 classes, disposées comme nous allons l'indiquer; mais comme les salles n'avaient pu être affectées exactement d'après la classification, nous allons spécifier celle-ci, nous réservant d'examiner en détail et plus spécialement les tissus anciens, les broderies, les brocarts et brocatelles, les soieries, les tapis, les tentures et broderies, les velours, l'indienne et enfin les tissus modernes.

La classe I, comprenait à elle seule 900 numéros, ce qui n'implique pas 900 spécimens, mais beaucoup plus, puisque, pour ne citer qu'un exemple, nous voyons figurer l'histoire de la fabrication de l'indienne à Mulhouse, de 1745 à 1850, avec un seul numéro, et pourtant cette seule exposition renfermait plus de 800 échantillons.

Dans cette classe I figuraient : les étoffes égyptiennes, coptes du Ier au XIe siècle; les tissus divers des XIVe, XVe et XVIe siècles; les tissus d'Orient et d'inspiration orientale, les étoffes grecques, persanes, les collections du Garde-meuble national de Paris, de Napoléon Ier, au deuxième Empire; les étoffes de Chine et du Japon; les tissus imprimés d'Oberkampf et l'exposition spéciale du Musée de dessin industriel de Mulhouse.

La classe II, avec 102 numéros, comprenait les tapis et tapisseries anciennes et modernes, les tapis de Perse, de Turquie, de Flandre, de l'Inde, d'Aubusson, des Gobelins, de la Savonnerie.

La classe III, nous montre les tissus modernes, velours, coton, soie, les fils, l'impression, le tissage et les broderies en couleurs et par tous procédés.

La classe IV, était consacrée aux dentelles et broderies blanches, façon Chantilly, genres Milan, Venise, Gênes, coupé, point de reprise, point plat, point noué, genre Malines, point d'Argentan, point de gaze, dentelle de Binche, point d'Angleterre, point de Murano, d'Alençon, dentelle noire de Bayeux, point de rose, de Valenciennes, point de toile, guipure du Puy, dentelles de Honfleur, dentelle noire de Caen, dentelle au lacet, rubans, passementerie, galons, glands. Cette classe comprenait 347 numéros.

La classe V, avec 255 numéros, comprenait : les projets d'intérieurs et les applications aux meubles, en tant que moquettes, ameublement, étoffes imprimées de tous genres, tentures, coussins, robes à dispositions et autres; écharpes, panneaux, éventails, paravents, écrans, volets, ombrelles, stores, fauteuils, nappes, serviettes, etc.

La classe VI, était spécialement affectée au costume. Les 360 numéros qu'elle comprenait représentaient des spécimens de : bonnets d'homme, pourpoints, habits, gilets, bandoulières, costumes complets, robes de chambre, manchettes, corsages, corsets, manteaux de Cour, robes de dames, châles brochés, brodés imprimés, etc. Tabliers, fichus, ceintures, jarretières, gants, mitaines, chaussures, poupées, blouses, bas, coiffes, collerettes, coiffes bretonnes, normandes, suisses, tyroliennes, alsaciennes, autrichiennes, auvergnates, etc. Bourses, portefeuilles, réticules et enfin la reconstitution très intéressante des costumes normands, de la fin du XVIIe siècle aux premières années du XIXe siècle.

La classe VII, était spécialement affectée aux applications du mobilier et des appartements.

La classe VIII, avec ses 150 numéros, représentait les divers tissus destinés aux colonies quelconques ou fabriqués dans les colonies : costumes de femmes de la Nouvelle-Zélande, manteaux de chef canaque, tapas, langes de momie, sarrangs, pagnes de Java, de Sumatra, de Bornéo, battiks, lambas de Madagascar, tissus de Raphia, productions de Pondichéry, Guinée, turbans, mouchoirs brodés hindous, broderies annamites, écharpes laotiennes, harnachements brodés pour mandarins, costumes de mariés du Pendjah, tissus pour l'Algérie, haïks, malafas, tissus pour la côte occidentale d'Afrique, tissus mi-paille, mi-coton, fabrication rouennaise pour les colonies, teintures, impressions, ceintures, écharpes, patramas, fanthas, salems, kytambis, sampots, sarrangs, sledangs, bourrannes, pignas, etc., etc.

Classe IX. — Matières colorantes comprenant toutes les matières colorantes artificielles, les colorants végétaux et les colorants tirés du règne animal. Cochenille et le murex produisant la pourpre de Tyr.

Classe X. — Procédés et moyens de fabrication; machine à imprimer en six couleurs; machine de laboratoire; table d'impression à la main; planches du XVIIe siècle, anciens métiers à tisser, etc.

Classe XI. — Bibliographie et Iconographie comprenant près de 300 numéros parmi lesquels nous relevons les cahiers de fabrication de Camille Kœchlin pendant son séjour à Moscou en 1830; les ouvrages du Dr Forrer; le manuscrit de Gonfreville rempli de dessins des plus intéressants. Le portrait de Gonfreville gravé au physionotrace se trouve sur le feuillet de garde en regard du titre. Cet ouvrage qu'il nous a été donné de parcourir renferme une série de considérations sur l'influence des sociétés industrielles et il est à désirer qu'il soit reproduit. Nombre des observations faites, trouveraient aujourd'hui leur intérêt et nous initieraient à bien des méthodes oubliées, mais dont on pourrait malgré tout, tirer profit. Nous signalerons encore dans cette classe les gravures concernant les métiers à broder, à tisser et toute une série de pièces tissées sur soie ou imprimées sur di-

Digitized by Google

verses étoffes et représentant des scènes historiques, enfin, une série remarquable de brevets de maîtrise au commencement du XVIIe siècle.

Nous allons maintenant examiner en détail chacune de ces classes en commençant par les tissus anciens et en suivant l'ordre que nous avons indiqué précédemment.

Tissus anciens.

Parmi les tissus anciens, la collection la plus remarquable est la collection Gayet dont les pièces principales ont fourni de si intéressantes contributions à la science. Jusqu'alors, pour connaître les étoffes égyptiennes romaines ou byzantines, on en était souvent réduit aux documents iconographiques, aux sculptures, aux fresques et aux peintures, mais quelle que fût leur précision, on n'avait là que des données approximatives et rudimentaires, si rudimentaires même, que la plupart du temps elles étaient fausses. Les fouilles pratiquées par M. Gayet dans les nécropoles des villes gréco-romaines ou byzantines de la Haute-Égypte, Ackmim, Assiout, Antinoë dont la civilisation dura depuis Hadrien (140 de notre ère) jusqu'à la fin du XIIe siècle, sont heureusement venues nous éclairer complètement. Ces nécropoles, grâce à la sécheresse du climat et à la coutume d'établir les cimetières en plein sable, ont gardé intacts leurs morts, vêtus de costumes qu'ils avaient porté de leur vivant et ce sont ces costumes ou ces fragments que nous retrouvons à l'Exposition.

La plupart de ces costumes consistent en robes romaines, en longues chemises de mousseline de lin avec empiècement cintré, brodé de semis de délicates fleurettes, d'entrelacs et de rinceaux; sur le devant, deux médaillons circulaires s'étalent généralement sur les seins; d'autres ornent le bas de la robe, tandis que des motifs d'épaule carrés ou des bandes étroites descendantes décorent les autres parties du vêtement. Toute cette ornementation consiste en des sujets brochés en tissu cachemire d'un style assez barbare, de tonalités bleu tendre, roses ou vertes que l'action du temps a assombries. Cependant, sur certains fragments trouvés dans des fouilles des cités les moins anciennes comme Ackmim, l'ancienne Panopolis des Grecs, les tons apparaissent plus distincts; on peut en prendre pour exemple un médaillon d'épaule représentant un saint Georges, ce protecteur attitré des chrétiens d'Égypte, dont les tons sont restés très vifs.

Sur les motifs de la collection Gayet provenant de Deïr-el-Dyck, de Damiette, de Droukah : robes, suaires, tuniques, carrés d'épaules, châles, empiècements, les motifs sont tout d'abord empruntés aux traditions mystiques de la Grèce païenne pendant les IIe et IIIe siècles. Apollon, Thésée, Minerve ou la Déméter isiaque, satyres, faunes, monstres marins, puis vers le Ve siècle, les images helléniques disparaissent pour faire place aux icônes chrétiens, puis aux dessins de fleurs ou de feuilles qui caractérisent la période purement arabe.

En dehors de la collection Gayet, d'autres pièces peuvent encore initier le public à ces origines. On voit aussi des fragments de tissus égyptiens primitifs, très anciens, sur toile peinte, notamment une sorte de « pectoral » fait de perles colorées agglutinées, puis des tissus en *byssus*, le *bus* hébreu, dans lequel on a voulu voir une étoffe de soie, mais qui est bien une toile de lin extrêmement fine.

Plusieurs de ces byssus sont ornés de dessins, une « orante », une déesse Hâthor accompagnée d'inscriptions démotiques; une figure de paon; des chemises d'enfant si souvent rencontrées parmi les tissus coptes; une robe de femme byzantine décorée d'un semis de vase à fleurs, des lions ailés, pièces qui proviennent pour la plupart de la célèbre collection du Dr Forrer de Strasbourg. On remarquera également, parmi ces spécimens fort rares, un tissu arabo-persan avec médaillons elliptiques et griffons.

Toute une suite de petits fragments d'étoffes renseigne le visiteur sur les premiers tissus fabriqués en Sicile, autrement dit les tissus palermitains, conçus sous les influences orientales ou byzantines du IXe au XIIIe siècle; on y rencontre de nombreux échantillons des étoffes historiées ou *imaginati*, qui ont été décrites dans le Pontificat d'Athanase le bibliothécaire, « habits avec roues, avec lions, avec griffons et licornes, avec paons, avec oiseaux, avec arbres », habits qui éveillaient la fureur d'Astérius, évêque d'Asmasée, qui prétendait que les petits enfants s'attroupaient pour montrer au doigt les élégants d'alors, porteurs de ces vêtements.

Inutile d'ajouter que ces tissus palermitains furent copiés en France jusqu'au milieu du XIIIe siècle sans préoccupation des symboles dont ils étaient décorés. Nous retrouvons, parmi les décors figurant à l'Exposition rouennaise: sur une étoffe verte à médaillon quadrilobé des lions affrontés. Sur une autre, nous voyons le *Hôm*, l'arbre sacré de la Perse, sorte de cyprès emprunté à la religion de Zoroastre et qui s'appelle l'arbre de vie. On peut voir encore le *Cheetah* persan, sorte de guépard ou de tigre tacheté, ou le vase à double anse, que l'on rencontre souvent dans les dessins de la Perse.

Parmi ces *imaginati*, citons d'autres étoffes ornementées de griffons, harpies, anges volants, paons et faucons à pieds dorés ou comme le disent les anciens inventaires, *capitibus et pedibus auratis*, oiseaux volants ou affrontés. A signaler notamment une étoffe noire à décors de perroquets affrontés, d'un grand caractère, de nombreuses étoffes au semis de fleur de lys.

Parmi les pièces historiques, un fragment du manteau de la reine Élisabeth et un voile de calice de l'église de Maubeuge taillé dans un vêtement de sainte Aldégonde.

Digitized by Google

Les soieries modernes.

La tradition des belles étoffes avait besoin d'un renouveau artistique pour reconquérir le goût disparu; c'est un effort que l'industrie lyonnaise a tenté, principalement dans les tissus de soie, et nous en avons l'exemple par l'exposition, réellement très somptueuse et très distinguée de la maison Cornille.

A côté des types et des dispositions *ramagées* traditionnels, des grands *brochés*, on voit que la première fabrique artistique du monde a suivi l'évolution moderne qui ramène vers l'étude de la nature. Il y a là différentes soieries où la disposition du décor, empruntée aux Japonais, la stylisation bien comprise de la flore, montrent une recherche de décoration nouvelle. Dans cette note moderne, dégagée

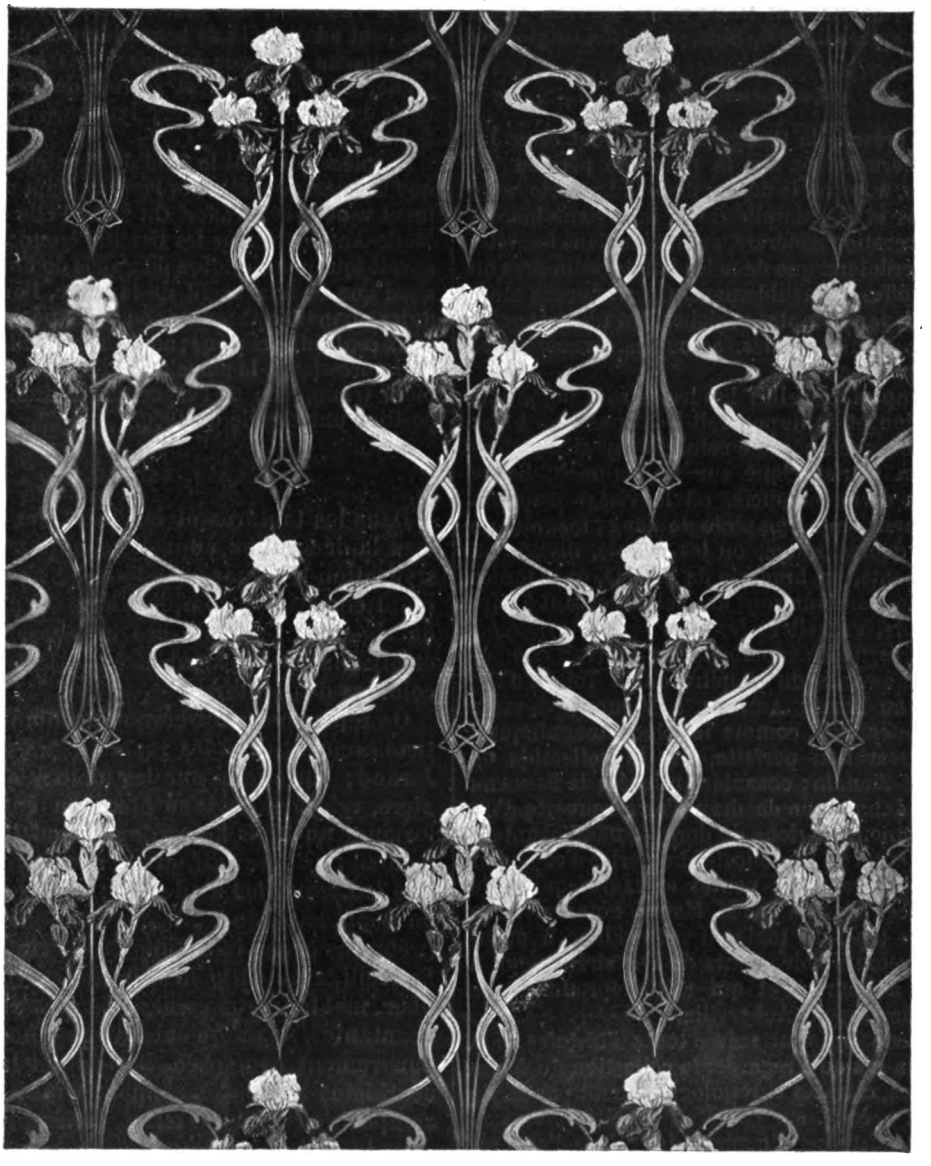


Fig. 203. — Lampes avec broché, motifs iris (MM. Cornille Frères, à Lyon).

de la copie servile des anciens modèles, nous citerons : un décor à fond jaune d'or avec chûtes de fleurs de glycine en grappes. Sur étoffe vert d'eau ou sur un lacis de lignes sinueuses, — le « coup de fouet » bien compris de l'Art nouveau — se détachent, en frise, des gerbes de lilas blanc. Nous remarquerons surtout une superbe étoffe de tenture à fond crème, sorte de velours ciselé, à plusieurs étages, où s'enlèvent, en un arrangement très décoratif, les corymbes vigoureux d'une carotte sauvage.

Dans cette série de soieries, on remarquera une tendance à l'atténuation délicate des tonalités, un abandon systématique des nuances chaudes et vigoureuses. Bing, dans la petite collection des étoffes qu'il expose, principalement des soieries au décor imprécis, dont la plante est presque exclue, pousse plus loin cette décoloration systématique, et ce ne sont que soupçons de verts-de-gris évanescents, que reflets atténués de roses mourants et fantômatiques.

Dans ses carpettes et dans ses tapis de pied de haute laine, Bing exagère encore cette pâleur des tonalités. On marche sur des tapis de brouillards, de brumes et de fumées se contournant en des volutes

Digitized by Google

indécises. Plus solides et plus chaudes sont les tonalités des brocarts et des brochés exposés par Sapoliskoff, de Moscou ; par le décor byzantin, soit qu'il s'agrémente d'oiseaux affrontés, soit qu'il s'orne d'entrelacs robustes, on devine que ces étoffes très riches, où l'or chatoie, sont destinées aux vêtements sacerdotaux ou aux costumes d'apparat de la sainte Russie. Citons aussi les tissus artistiques en *Jacquard* de Bodoy-Guyton, reproductions de gravures et de dessins très habilement tissés et les soieries, jetées de fleurs coupées de MM. Sins, d'un effet original et nouveau.

Les broderies.

Jusqu'à présent le tissage seul, surtout dans les étoffes palermitaines de la première période du moyen âge, a fourni le décor; mais la broderie, avec ses variétés et ses complications, intervient bientôt dans la décoration générale, aussi bien dans les vêtements sacerdotaux que dans les habits ordinaires ou dans les étoffes d'ameublement. On recherche alors les colorations puissantes et riches. On n'en est point encore aux teintes veules, assoupies, évanescentes de « l'Art nouveau ».

Les exemples de belles broderies sont nombreux à l'Exposition, et on ne pourrait les dénombrer tous : orfrois de chasuble comme celui du XVIe siècle où se détache un Christ cloué sur un palmier, figure étrange du divin supplicié, où le visage disparaît complètement sous une pluie de sang; magnifique chape de damas rouge, où les orfrois, divisés en compartiments, en broderie de Bruges, avec toutes les multiples combinaisons des points servant à faire jouer les ors, rappellent les plus beaux tryptiques des Flandres, pièce superbe qu'on pourrait comparer aux ornements du chapitre de la Toison-d'Or, conservés au Musée Ambras, à Vienne; devants d'autels, *antependia*, comme les pièces magnifiques, d'une conservation parfaite, de la collection de M. Desaché-Flandin ; chasubles relevées de fleurs au plumetis ; dalmatique de drap d'or recouverte d'un décor extrêmement riche de dorures flamboyantes; coussins d'autel où les délicates broderies d'or jouent sur le satin cramoisi ; pentes et lambrequins de toutes sortes, exposés par M. Marsy, notamment ce magnifique tapis de table en satin blanc à ornements de velours noir, fleurs de lys, sirènes, qui a appartenu à Henri II et qui a été reproduit dans l'ouvrage de Dupont-Auberville.

Si, du reste, on veut suivre toute l'histoire de la broderie, on n'a qu'à regarder la collection de pièces de broderies, classées chronologiquement par M. de Farcy, qui a écrit, sur ce sujet, de si intéressants travaux. Il existe certainement des pièces d'apparat plus riches, mais celles-ci, en dehors de leur valeur documentaire, ont cet avantage d'être entièrement d'origine française, et l'on sait combien sont rares dans notre pays, agité par tant de révolutions, les pièces de broderies anciennes.

Les brocarts et les brocatelles.

Cette histoire de l'étoffe se continue encore par toute la série des brocatelles, dont l'Union centrale a fourni une collection complète ; pièces charmantes : vénitiennes, florentines, espagnoles, à décors d'arabesques, de médaillons ou à scènes à personnages, comme par exemple, une pièce cramoisie ornée de figurines et fabriquée certainement à Florence.

Toute la série des décors Louis XIV, Louis XV et Louis XVI se déploie là dans un magnifique ensemble : types « à la dentelle », types avec « architecture et paysage », avec « arbres arrachés » et « larges fleurs épanouies », types « au vase », à rubans et à rayures serpentant, dites *à la Dauphine*; à attributs galants ou symboliques, à rubans et à médaillons Louis XVI.

Une grande vitrine, au fond de la salle renferme les plus belles « références » exposées par MM. Châtel et Tassinari, des grands dessinateurs lyonnais. On peut admirer là de beaux lampas, dont le dessin se rattache à l'école de Bony; des brochés à fond jaune, de Pillement, et surtout de très beaux modèles du grand dessinateur lyonnais, Philippe de la Salle.

La pièce qui tient le fond de la vitrine n'est autre que la fameuse pièce *à la Perdrix*, dont un seul fragment vaut 50 000 francs. On sait qu'elle fut offerte à Marie-Antoinette par les tisseurs lyonnais et qu'elle garnit tout une chambre du Palais de Fontainebleau ainsi que le fameux lit de la reine. Pour la reproduire au métier Jacquard, on a estimé qu'il faudrait deux cent mille cartons ; on l'a reproduite cependant en impression à la planche, et l'on sait que ce fut la pièce triomphale de l'exposition Besselièvre à l'Exposition universelle de 1900.

Tapis, tentures.

Dans les tentures et les tapis, les tendances vers la décoration nouvelle s'indiquent par une stylisation très marquée de la flore ; on n'en est point encore aux complications de paraphes et de zig-zags. Du reste ces lanières, minces et étroites, se prêteraient mal aux larges surfaces colorées des tentures.

On remarquera cet emploi des feuillages particulièrement dans les grands tapis de Craue et Jorand; variations sur les feuilles de marronniers, relevées de tons bleus ou entrelacés et formant un tapis de verdure, modèles d'arrangement fort décoratif, et qui sont connus depuis que *le Louvre* les a adoptés ; motifs de pavots, de nénuphars, de feuillages exotiques que nous préférons à une imitation du « Printemps » de Boticelli, avec cette inscription « Printemps en fleur, met la joie au cœur », de colorations assez chantantes, mais qu'encadre une bordure bien pauvrement composée. Boticelli et les Quatrocentitistes hantent également Grasset dans ses compositions de tapisseries, joliment arrangées dans le style archaïque qu'il a mis à la mode, mais de colorations bien heurtées.

Plus sévèrement classique se montre le grand décorateur Galland, dans un tapis dont les bordures en grisaille sont d'une composition très étudiée, dans « les Maçons » un camaïeu d'un vif relief, faisant partie de la salle des Gardes à l'Hôtel de Ville de Paris. Excellente exposition également de l'École des Arts décoratifs d'Aubusson, dont on admirera deux panneaux, un *Flamant* et un *Paon*, et une grande tenture décorative, dont la composition est due à MM. Gennys et Roullard, et dont la bordure se recommande par une application ingénieuse du point de Savonnerie.

Digitized by Google

Se rattachent à des tendances plus avancées, les grandes décorations imprimées sur toile de MM. Joly et Sauvage, avec leur amusant motif d'une ronde de fillettes, se déroulant en une frise continue et un motif de chardon gigantesque, un peu hors d'échelle ; les très curieuses et originales impressions sur velours de coton de motifs empruntés à la flore : vigne, gramens, chèvrefeuilles, par Friedrich, de Nancy, qui abuse un peu des tonalités vert-acide; la composition de Ballery-Desfontaines, d'un style agréable et délicat; les sujets très modernes du peintre Ranson, qui, dans des tapisseries de laine, de colorations bien sourdes pour les sujets de plein air traités, montre cependant un sens très vif de l'arrangement décoratif; les belles étoffes en tons dégradés, très réussis, sur lesquelles s'enlèvent des fleurs de Coudyser; et les tapis orientaux de la maison D'alsème, qui jettent dans cet ensemble, pavoisant le grand hall moderne, leur note colorée et somptueuse.

Velours anciens.

Les plus anciens velours, les plus riches, arrivaient en Europe, de la Perse, de la ville d'Hérat notamment, en passant par Alexandrie. Tissés sur une chaîne assez forte, une sorte de filoselle, ils ressemblaient un peu à la peluche d'aujourd'hui et avaient l'aspect velu, *vilosus vellatum*, « velluyau », d'où est venue leur dénomination actuelle. Mais par contre, quelle harmonieuse richesse de tons ! Quelle intensité puissante de coloration et dans leurs dessins, quelle pondération de lignes!

Pour s'en rendre compte, il n'y a qu'à jeter les yeux sur l'admirable collection des tapis et des tentures exposés par l'*Union Centrale des Arts décoratifs*, et surtout sur l'ensemble si complet exposé par M. Dickran Khan Khelelian. Combien dans ces velours de Scutari, dans ces étoffes persanes du XIVe au XVe siècle, les motifs décoratifs sont simples! Avant nos prophètes de l'Art nouveau, ces admirables artistes avaient inventé, semble-t-il, la « stylisation » qu'il ne faut point confondre avec la déformation systématique de la fleur. Quelles gracieuses variations, en effet, n'ont-ils pas brodées, par exemple, sur « l'œillet » en ces admirables étoffes cramoisies, où, sous mille formes, sous mille profils, la gracieuse fleur se découpe, soit sur un fond réservé, soit sur un champ lamé d'or! On en trouvera de nombreux exemples dans la vitrine de l'*Union Centrale des Arts décoratifs*, ne serait-ce que cette délicieuse étoffe qui tient le centre de la vitrine, avec sa gracieuse bordure grise où jouent de délicats rinceaux, étoffe qui vient de la vente Gentil. Dans la vitrine de M. Khelelian, les beaux types abondent également : velours de Scutari, velours de Gênes ou vénitiens, à grandes feuilles lobées sur pétioles, ou encore de ce type qu'on retrouve si souvent dans les étoffes de cette période « à la grenade » ou même « à la fleur de lys ».

Tout à l'heure, nous avons parlé, au milieu des velours orientaux, des velours italiens. De la Sicile qui fut, comme nous l'avons vu, le berceau des belles étoffes, la fabrication, particulièrement celle du velours, gagna le nord de l'Italie, et donna naissance aux productions si réputées de Gênes, de Florence, de Lucques, de Venise. Pareil mouvement se produisit en Espagne, par l'influence des Sarrazins et des Maures, qui amenèrent à Tolède des ouvriers persans. Alméria comme Bagdad, eut alors son hôtel de *Tiraz*, sa fabrique de tissus particulière. Le mot de *Tiraz* est même resté dans la langue espagnole pour désigner les tissus ornementés.

De ces tissus anciens, l'Exposition rouennaise offre un ensemble prestigieux, qui, croyons nous, même aux Expositions du tissu tentées en 1882 par l'Union des Arts décoratifs, n'avait jamais pu être réuni. On peut en effet en admirer mille variétés de tous genres, du XIVe au XVIIIe siècle, velours brochés, taillés et contretaillés à plusieurs « étages »; velours ciselés; velours se détachant sur des fonds d'or couché ou sur des travaux de bouclé; velours auxquels s'unissent toutes les variétés de broderies, de soutaches, d'applications. Dans une des petites vitrines, voisine de la salle des gravures et des livres, voici toute une série de velours simples, des tons les plus riches; on y remarquera notamment, deux fragments noirs et blancs, très rares, car ces deux couleurs sont celles qu'on rencontre le moins souvent. Plus loin, exposé par M. Bacri, un fragment de velours cramoisi, à deux étages, velours « à la couronne », d'un ton pourpre, que le temps a « dépouillé » comme un vieux vin, et qui est superbe de coloration.

Dans la grande vitrine longitudinale, parallèle à la salle des collections égyptiennes, les velours ornementés se déploient dans toute leur richesse ; la plupart sont exposés par l'Union des Arts décoratifs.

Par là se trouve un manteau de cour Henri II en velours rouge, avec fleurs de lys, brodé d'or ; une jolie pente de velours vert, placée en hauteur, avec une frise de dauphins en broderie d'application du XVIe siècle ; un autre manteau, de baptême, de velours cramoisi, avec applications de satin blanc, dans un décor rocaille, travail italien du XVIIe siècle ; une selle en velours bleu brodée d'argent, du XVIIIe siècle; une pente de velours brun, à compartiments brodés avec cuirs et mascarons, qui se ressent du style Henri II.

Partout, du reste, on retrouve les types les plus divers de toutes les fabriques, et Dupont-Auberville qui, dans son livre classique de l'*Ornement des tissus*, s'est ingénié à classifier les beaux velours italiens ou français, en aurait retrouvé là les plus beaux exemplaires exposés par MM. Besselièvre, Bacri frères, MMes Errera et Désaché-Flandrin, comtesse de Béarn, MM. Châtel et Tassinari, Marsy, Khelelian, Schulz, etc. : velours à meneaux sinusoïdes;

Digitized by Google

velours aux types de ferronnerie légère ; velours à feuilles lobées gothiques, ton sur ton ; velours à pommes de grenades, suivant un type souvent reproduit par les fabriques florentines au temps des Médicis; velours aux meneaux rubanés et couronnés, notamment une très grande pièce du XIVe siècle exposé par Me Errera; velours à types *bouclés* ou *frisés*, d'or de Chypre, c'est-à-dire d'une véritable lame très fine de métal étiré; velours à volutes légères, notamment quelques parties d'une pièce à compartiments, exposées par M. Bacri, dont les bordures sont composées délicieusement de rinceaux d'or sur fond de satin noir, avec œillets rouges brodés au plumetis; velours fleuronnés; velours « à la brindille » ou petite branche tronquée, type très ancien, souvent reproduit et qui se retrouve parmi les signes de reconnaissance que se distribuaient les Armagnacs et les Bourguignons.

De ce type, on peut voir plusieurs spécimens en velours vert, notamment une grande pièce armoriée.

Que citer encore? Des velours « au vase » comme la belle pièce cramoisie exposée par M. Lamy-Gauthier, des velours à personnages; à feuilles suspendues, comme un velours grenat-brun sur fond gris, exposé par M. Bacri; puis, si nous arrivons au XVIIe siècle, les beaux velours « *del gardino* », les velours jardinières ou à parterre, au décor très riche de fleurs variées et dont s'est si souvent inspiré la fabrique lyonnaise sous Louis XIV. De beaux fragments appartenant à MM. Châtel et Tassinari, et à M. Besselièvre, se trouvent derrière la vitrine des velours orientaux de M. Khelelian.

L'indienne et les tissus modernes.

La toile peinte, l'indienne, une industrie toute locale et qui fut le triomphe de la fabrication rouennaise sont parfaitement représentés. Leur histoire, leur variation, leur développement, peuvent s'étudier grâce à l'exposition de la Société Industrielle de Mulhouse et à quelques collections étrangères. Quant à la fabrique même de Rouen, sauf quelques rares exceptions, elle a boudé, et c'est d'autant plus regrettable qu'en 1896, lors de l'Exposition, elle avait déjà presenté un certain ensemble assez caractéristique.

Dans le grand hall, nous voyons avec les larges voiles de l'Inde, suspendus le long des murs, ces tissus décorés de dessins où le rouge et le bleu dominent; on peut se rendre compte de ce qu'étaient ces draperies qui servaient au vêtement des femmes. D'autres voiles fabriqués à Gênes démontrent que cette fabrication s'était introduite en Europe.

Avec Oberkampf, auquel une salle spéciale a été consacrée, commence le grand développement de l'indienne française. Depuis longtemps, cette industrie était établie à Rouen et en Normandie, et les imprimeurs normands commencent à figurer dès la première partie du XVIIIe siècle. Si l'on eût cru les Chambres de commerce, les marchands ou fabricants de toiles blanches et de tissus de couleurs, cette innovation aurait ruiné en France les diverses industries du tissu; mais, malgré leur opposition, la fabrication de l'indienne prit une rapide extension; en 1755, le Genevois Abraham Frey et son gendre, Rouffe, dont on peut voir le portrait dans la section rétrospective d'iconographie, fonda à Bondeville-les-Rouen, la première fabrique de toiles imprimées. Abraham Pouchet, de Bolbec, créa ensuite un second établissement tout près du premier ; enfin, une troisième fabrique était montée à Rouen même, à Saint-Sever, au hameau de Claquedent, par M. Le Marcis.

Oberkampf était venu s'installer en France, près de Paris, dans cette petite vallée de Jouy-en-Josas, alors sauvage et reculée, qu'il devait complètement transformer. On connaît sa vie d'homme de bien, ses débuts difficiles, soutenus par l'intervention de l'abbé Morellet et du duc de Beuvron, la prospérité grandissante de sa maison, son association avec Demaraise, qui avait épousé une rouennaise, Mlle Darcel; la création des différents genres qui répandirent partout le nom et la célébrité de l'illustre indienneur. Aussi bien, la salle Oberkampf, par la variété des collections exposées, renseignera le public sur ce qu'étaient les célèbres « toiles de Jouy ». On y trouvera toutes les sortes d'étoffes imprimées et des spécimens nombreux des divers modes d'impression : les siamoises, les mignonnettes à fond blanc, généralement ornées de petits points ou *picots*; les fonds « bronze », tous les genres cachemires, qui servaient surtout pour les châles de paysannes, et comme « pierrots »; les genres perses; les galons à rosaces, dont on trouve d'autres exemples dans la collection de vieilles indiennes rouennaises exposée par M. Benner. Mais le triomphe d'Oberkampf fut les *ramages* à plusieurs couleurs imprimés à la planche de cuivre, substituée à la planche de bois, et surtout les *camaïeux* tirés en rouge ou en violet, et qui, la plupart du temps, étaient illustrés de sujets. Dans ce genre, on peut voir à l'Exposition : les *Quatre saisons*, d'après J. B. Huet; la *Fête villageoise*, la *Ferme*, la *Caravane*, la *Fédération*, qu'Oberkampf, très patriote, avait accueillie avec joie, ce qui ne l'empêcha point d'être fort menacé sous la Terreur.

De grands dessins, au lavis d'encre de Chine, donnés par M. Barbet, de Jouy, au musée des Arts décoratifs, et prêtés par celui-ci à l'exposition des tissus, montrent, ainsi qu'un lavis de Carle Vernet, avec quel soin artistique ces impressions étaient préparées. Pour la gravure d'une planche de cuivre, il ne fallait pas moins d'un an. Par la combinaison de deux dessins imprimés au rouleau, l'un par dessus l'autre ou soubassement, on obtenait des effets d'une va-

Digitized by Google

riété infinie susceptibles d'être enluminés par des rentrages à la planche.

Le succès obtenu par ces impressions en *camaïeu* destinées surtout aux tentures d'appartement, fut si vif, qu'on les imita pendant longtemps, et que, dernièrement encore, la mode ayant remis en honneur ces toiles de Jouy, nos modernes fabriques d'indienne ont ressuscité le genre. Parmi les autres pièces qui se rattachent à ce type bien connu, nous citerons une étoffe décorée de coqs et de paons, signée Old Ford, 1761 ; puis la *Prise de la Bastille*, le *Galant jardinier*, l'*Histoire de Joseph*, l'*Amour les conduit*, l'*Amour les ramène*, la vieille allégorie bien connue, puis des pièces plus modernes représentant Louis-Philippe avec cette inscription :

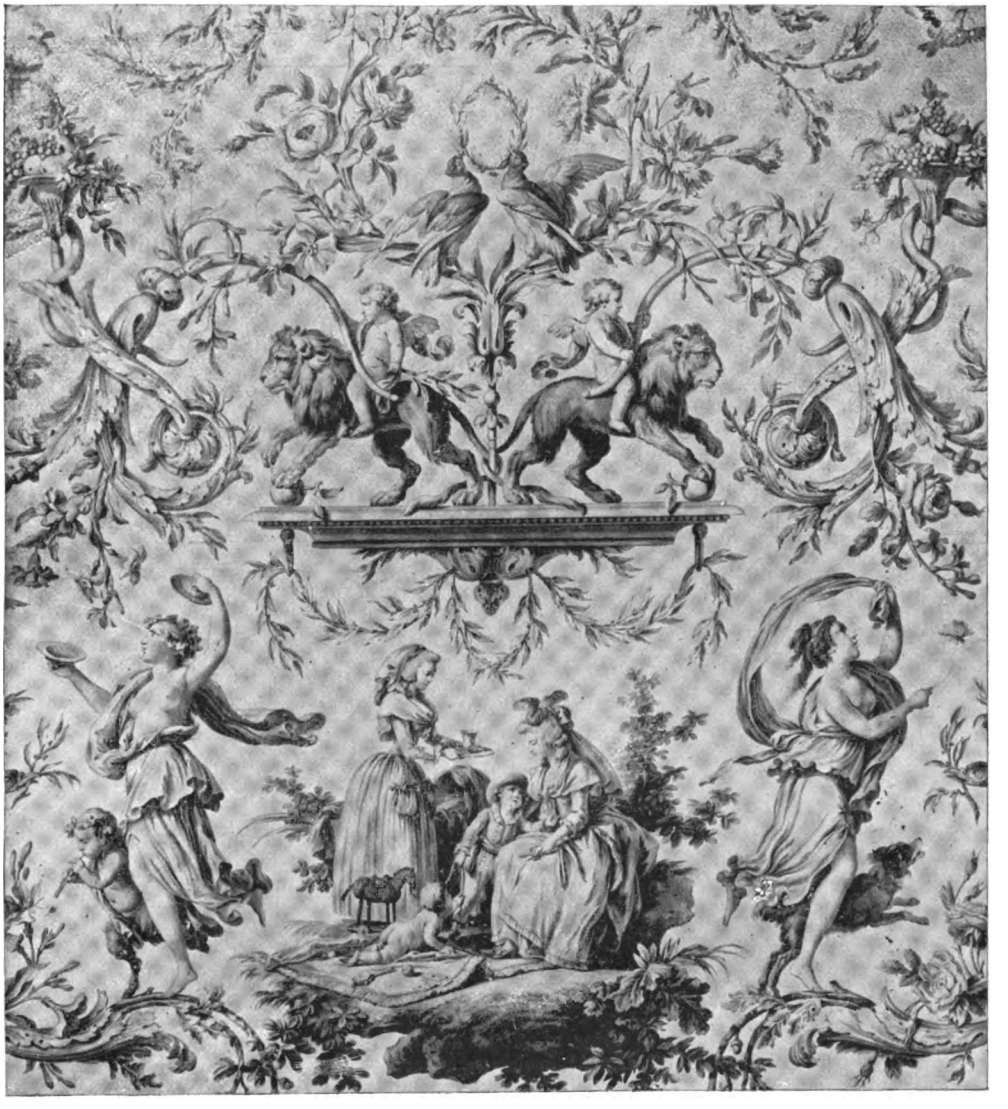


Fig. 204. — Projet de cretonnes imprimées ; dessin original de J.-B. Huet (XVIIIe siècle). (Collection de l'Union centrale des Arts décoratifs.

« La Charte sera une vérité », ou Napoléon III coiffé d'un tricorne, chassant à Compiègne. Cette dernière pièce n'est-elle point de Buquet, l'excellent dessinateur et graveur rouennais?

Avec l'exposition de la société industrielle de Mulhouse, on peut suivre non moins complètement l'histoire de l'indienne française, soit comme tissu de vêtement, soit comme étoffe d'ameublement.

Tout d'abord le genre est assez simple, ne comportant, dans les pièces datées de 1740 à 1780, que quelques couleurs, généralement des garances avec des mordançages à l'alumine. Parmi les pièces de Jean Kœchlin, d'Henri Kœchlin et d'Haussmann, voici un brillant personnage, chevauchant au beau milieu d'un mouchoir qu'orne cette inscription : « C'est pour t'admirer et te voir, que je te porte en mon mouchoir. » Voici un foulard à deux impressions en rouge, avec la roue héraldique des armes de Mulhouse. Voici encore, en camaïeu, une *Vestale*, puis, en différents tons des chinoiseries, des bergerades

Digitized by Google

d'Hartmann et une pièce bien caractéristique du genre « à devinettes historiques », un navire faisant naufrage sur un roc illuminé d'éclairs, où a poussé une violette gigantesque, en laquelle se devine la forme du *Petit chapeau* de Napoléon. Voici encore, reproduit en bistre, le *Taureau* de Paul Potter, et différentes impressions des fabriques de Bovet, Schlumberger, Hausmann et Kœchlin, etc ; puis, d'autre part, parmi les pièces faisant partie du musée de Colmar, un très joli panneau de Jean Kœchlin, de 1800, représentant des fleurs et des raisins dans un vase, des danses de paysans; « Poniatowski se jetant dans les flots de l'Elster », toutes impressions à la planche plate.

Mais, paraissent de nouveaux types; les impressions en rouge turc, en ce fameux rouge d'Andrinople que les Grecs, implantés du Levant à Saint-Léger-du-Bourg-Denis, introduisirent en Normandie ; puis le genre *lapis*, qui eut un vif succès, malgré ses complications d'impression et de mordançage, et qui s'appliqua surtout aux imitations de *cachemire*, avec palmes et palmettes multicolores, copiées sur les dessins de l'Inde. Autre création qui eut en son temps une vive répercussion sur l'industrie de l'indienne : les enlevages ou *rongés* à la cuve décolorante, dont on peut voir de nombreux exemples avec, parfois, des *rentrures* d'un autre ton.

Fig. 205. — Frise et étoffe de tenture imprimée.
(M. Louis Besselièvre, à Maromme.)

Notons aussi les puces, grenats, blancs et rongés, les genres fond blanc, perses ; les innombrables genres dus surtout aux complications de la gravure, à l'emploi du rouleau et au *mille points* de la gravure à la mollette : guillochés, traits ondulés, croisés, sautés, chinés, fouillés avec reprise à l'acide, sans compter tous les genres de la robe : les points détachés, les rayures transversales, diagonales, zig-zags, pékins, les carreaux losangés, ondulés, les ramages, les vermicelles et macaronis, etc. Dans ces genres divers, on notera les produits de Gros-Odier et de Gros-Roman, Larsonnier, Hofer, Dolfus-Mieg, Hartmann, Wesserling, etc., etc., soit sur étoffes de coton, soit sur mousselines de laine.

Inutile d'ajouter que, pendant toute cette période, les procédés de fabrication se sont modifiés, qu'aux impressions à la planche de bois a succédé la gravure sur cuivre, puis sur cylindres, ces cylindres dont le cuivre était fourni à Oberkampf par quatre canons du Pape, achetés par l'illustre industriel, au gouvernement pontifical, ce qui, entre parenthèse, fit bien rire Napoléon lors de sa visite à la manufacture de Jouy. Depuis l'Écossais Bell qui, en 1778, paraît avoir été le premier à imprimer, depuis Perrot qui inventa la fameuse *Perrotine* à quatre couleurs, de progression en progression, on est arrivé à imprimer mécaniquement au rouleau jusqu'à vingt-deux couleurs. Ces procédés d'impression étaient déjà fort perfectionnés, quand on imprimait ces larges fouillis de grandes fleurs, de colorations un peu violentes dont on voit des échantillons sur lastings de laines ou sur étoffes glacées ou lustrées, dans une vitrine où sont exposés différents produits dans ce genre de la manufacture de Claye, en Seine-et-Marne.

On s'en tenait à ces genres peu artistiques, quand, après 1870, on sentit la réelle nécessité de renouveler, dans un sens plus décoratif, cette vieille industrie de la toile peinte. On y était d'autant plus amené, que l'indienne, abandonnée comme tissu de vêtement, devenait surtout étoffe d'ameublement. Mulhouse entra tout d'abord dans la voie nouvelle, puis, sous l'impulsion du mouvement venu d'Angleterre, avec les grands artistes William Moris, et Walter Crane, la fabrication générale se modifia et devint de plus en plus artistique dans le monde entier. L'industrie rouennaise suivit cette évo-

Digitized by Google

lution, et, en 1896, son exposition fut une révélation pour tout le monde.

A côté de maisons anciennes, que nous avons le regret de ne pas voir figurer à l'Exposition des tissus, — sauf la maison Laveissière et Chamond, dont les velours (éch. n° 111) et les reps de décorations florales sont de bonne composition et de coloration harmonieuse et la maison Gartside et Cie, de Malaunay, dont les produits méritent également des éloges, — la maison Besselièvre, comme nous l'avons déjà dit, prit la tête de ce mouvement de rénovation artistique. A l'Exposition actuelle, elle n'a envoyé que quelques spécimens de son industrie, indiennes d'ameublement, de style moderne (éch. n° 110), avec frise, très stylisées, où les violets dominent parfois un peu trop. Une grande tenture sur velours de coton, avec ses motifs décoratifs jaunes et blancs, empruntés aux feuillages secs de la « monnaie du Pape » s'enlevant sur un fond de feuilles bleues et vertes, serties de blanc, est d'un bon effet décoratif, bien approprié à la souplesse du tissu. Il est l'œuvre de M. V. Lelong, directeur de l'École régionale des Beaux-Arts de Rouen.

Différentes autres collections qui voisinent avec cette grande vitrine, nous initient également au développement de l'indienne et des tissus, en Angleterre et en Allemagne. Avec plus ou moins de goût, plus ou moins de lourdeur dans la composition du décor floral, on y retrouve les tendances de l'art moderne. A signaler, dans cette collection présentée par M. Mottay, les impressions russes sur velours où les bleus profonds dominent.

En dehors de l'indienne, les tissus sont encore représentés par différents types de soieries allemandes, par la collection d'étoffes du commencement du siècle, à grands ramages, envoyée par l'éminent directeur du musée industriel de Berlin, le Dr Lessing; par les tissus et broderies, collection fort originale, exposée par la société hongroise du commerce; par les velours « catis », à rayures, à motifs Louis XVI, de M. Piquée et fils; par les intéressants tissus de M. Legrand; par les molletons imprimés de M. Gleivod, sur les dessins de M. Lassé, qui a également fourni des compositions de tapis de table, décorés de fleurs, à la maison Oby, de Saint-Victor-Thizy.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre excellent confrère M. Champier, directeur de la *Revue des Arts décoratifs*, qui a mis avec empressement à notre disposition les clichés des gravures qui illustrent cet article; à M. Louis Besselièvre manufacturier à Maromme, qui nous a offert gracieusement le tissu imprimé de notre planche d'échantillon, à MM. Laveissière et Chamont, manufacturiers à Deville, qui nous ont cédé, au prix coûtant, nous le pensons, le velours imprimé de l'échantillon n° 111.

M. Gartside, le troisième fabricant rouennais ayant exposé, nous a fait savoir qu'il ne tenait pas que sa marchandise figurât dans aucune publication ! ?

(*Note de la Rédaction.*)

L'OXYCELLULOSE EN IMPRESSION

Par M. C. KURZ.

Lorsque MM. Cross et Bevan publièrent les résultats de leurs recherches sur la cellulose, l'attention des chimistes fut vivement attirée sur ces travaux, qui, à côté de l'intérêt théorique qu'ils présentaient promettaient d'heureuses applications dans l'industrie textile.

Ce fut sous le nom de « pégamoïde », l'imitation de cuirs gaufrés, d'articles riches pour la tapisserie et l'ameublement.

Avec la viscose, on obtenait de jolis effets de damassés sur tissus de coton, de préférence sur les satins.

On variait les effets en employant une couleur à la viscose selon les articles à obtenir: sur fond blanc, sur fonds clairs unis ou imprimés tels les rongés (ou noirs) sur indigo clair, sur diamines, etc.

Un des plus jolis genres était obtenu en imprimant à la viscose un dessin un peu lourd sur lequel était déjà imprimé et fini, un soubassement en rose, bleu, violet, mode, noir, etc.

On pouvait également l'imprimer à deux couleurs, par exemple noir et viscose, le premier formant contour, le second mat, etc., etc.

Ces fabrications n'allaient cependant pas sans inconvénients:

Si la couleur d'impression était facile à employer, il fallait d'abord acheter la licence du brevet, et la préparation de la viscose était coûteuse et pleine de difficultés.

En outre, pour obtenir un effet vigoureux de damassé en relief, il fallait ajouter à la couleur une matière plastique telle que l'oxyde de zinc, les laques, etc.

Nous obtenions à cette époque des effets de damassés aussi beaux et d'une façon plus simple, en imprimant au lieu de viscose de l'oxycellulose.

Sa préparation facile s'opère de la façon suivante :

Dans 1 lit. 750 d'eau on dissout :

12 gr. de permanganate de potasse, puis on ajoute :
65 c. c. soude caustique à 70°B. et
85 gr. de coton blanc en bourre.

Digitized by Google

On chauffe à l'ébullition, jusqu'à disparition complète de la teinte rose du permanganate.

On met sur filtre, lave à l'eau bouillante, et laisse égoutter.

Puis on reprend par de la soude caustique à 25°B. de manière à obtenir une pâte fine. Chauffer à 50°C., laisser jusqu'au lendemain.

Étendre alors avec trois fois environ le volume d'eau froide, filtrer.

Le liquide qui passe, saturé par l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'oxycellulose sous forme d'un précipité blanc, très pur, qu'il n'y a qu'à filtrer et laver à l'eau bouillante.

Le rendement en est très important puisqu'avec les 85 gr. de coton employés, on obtient 1 litre de pâte propre à l'impression. Le prix de revient en est donc peu élevé.

Comme je l'ai déjà dit, on obtient, avec ce produit, les mêmes résultats qu'avec la viscose.

La couleur d'impression qui s'emploie dans les genres cités plus haut, est la suivante :

1 lit. d'eau d'adragante.
1/8 — d'eau d'albumine d'œufs.
1/8 à 1/4 lit. oxycellulose en pâte.

On vaporise selon l'article, 2 minutes, 1/2 heure ou une heure suivant les couleurs employées simultanément. Finir comme d'habitude.

Comme avec la viscose, pour l'obtention d'effets très chargés, ajouter à la couleur d'impression 25 à 100 gr. de pâte d'oxyde de zinc.

Ces impressions réussissent surtout très bien sur les tissus mercerisés.

Darnétal, novembre 1901.

NOUVELLES COULEURS

Indigo Katiguène B et B extra (*Bayer*).

Pendant que l'on discute ferme sur l'avenir de l'indigo naturel et sur les conséquences, pour sa culture, de la concurrence active que lui fait le produit synthétique, de nouveaux bleus artificiels ont apparu sur le marché, qui pourraient bien, dans un avenir peut-être proche, renvoyer dos à dos les deux indigos en se substituant à eux, sinon en totalité, du moins en grande partie, surtout pour la teinture du coton et du lin. L'indigo, comme on le sait, présente, à côté d'excellentes qualités, de grands défauts, sur lesquels seul l'usage a fait passer jusqu'ici, par exemple, son manque de solidité aux lavages répétés et au frottement.

Les nouveaux colorants bleus, présentent eux, une solidité beaucoup plus grande au lavage et au frottement, comme on peut s'en rendre compte en examinant les échantillons nos 106 et 107 dont la moitié a subi le même lavage.

Cette expérience faite avec l'Indigo Katiguène peut être exécutée avec le Bleu immédiat ou le Bleu mélanogène, les résultats indiqueront de même une différence marquée. Ces trois colorants appartiennent à la famille des colorants soufrés, dont le premier terme fut le *Noir Vidal*, découvert et fabriqué en France, à Saint-Denis.

Ces colorants ont des qualités précieuses, leur emploi augmente constamment, il serait certainement encore plus grand s'ils ne présentaient pas certaines difficultés de teinture. La plupart, en effet, ne sont solubles qu'en présence de sulfure de sodium, et ils demandent à peu près tous, après teinture, un traitement aux sels métalliques.

Si ces opérations ne sont pas exécutées dans de bonnes conditions et avec soin, il en résulte un affaiblissement prononcé de la fibre qui a lieu non immédiatement mais après un certain temps, le coton étant en magasin.

On a trouvé la raison de cette destruction de la fibre et on y a remédié ; mais la teinture, avec les colorants soufrés, n'en demande pas moins certaines précautions dont il ne faut pas s'écarter. Elles n'ont rien d'extraordinaire, mais la facilité de teinture des colorants directs a gâté les teinturiers, et il faudra arriver à cette simplicité pour les colorants soufrés. Rien ne dit que ce résultat ne puisse être atteint.

Quoi qu'il en soit, les *Farbenfabriken v. F. Bayer et Cie*, ont lancé il y a quelques mois leur Indigo Katiguène B, comme destiné à suppléer l'indigo sur coton. De fait, ce colorant en teinture directe et sans aucun remontage, donne un bleu à reflets légèrement verdâtres, toutefois ces nuances ont une tendance à devenir rougeâtres en magasin. Un traitement immédiat après teinture aux sels métalliques donne cette nuance rougeâtre.

En particulier, l'alun et le sulfate de cuivre, communiquent, à la couleur, une grande solidité au savon et aux alcalis et les blancs, bouillis en présence des fils bleus, ne s'azurent que très légèrement.

Il est prudent pour éviter les inégalités, de maintenir, pendant la teinture, le coton sous le liquide du bain, en se servant des bâtons coudés, habituellement utilisés dans la teinture des colorants soufrés.

L'échantillon no 102, sur fil de coton, a été obtenu avec :

6 % indigo Katiguène B.
4,5 — sulfure de sodium *calciné*.
2 — soude Solvay.

et rincé avec :

1,5 % sulfure de sodium calciné.

Après teinture on a donné le traitement suivant :

3 % bichromate de potasse.
3 — sulfate de cuivre.
5 — acide acétique.

L'échantillon no 103 sur fil de *lin* a été teint avec :

6 % indigo Katiguène B.
4,5 — sulfure de sodium *calcine*.
2 — soude Solvay.

et traité après teinture avec :

3 % bichromate de potasse.
3 — sulfate de cuivre.
5 — acide acétique.

Pendant la teinture, les filés sont restés complètement immergés dans le bain.

Les tissus se teignent aux « Jigger », ils ont été débouillis avant teinture par une ébullition de 20 mi-

Digitized by Google

nutes avec 5 % de soude. Le bain de teinture doit représenter cinq fois le poids de la marchandise à teindre.

L'échantillon n° 104, partie supérieure, a été teint avec :

5 % indigo Katiguène B.
3,75 % sulfure de sodium calciné.
4 % soude Solvay.

et traité après teinture avec :

3 % bichromate de potasse.
3 — sulfate de cuivre.
4 — acide acétique.

La partie inférieure a été obtenue avec :

10 % indigo Katiguène B.
10 — sulfure de sodium calciné.
5 — soude Solvay.

et traitement après teinture avec :

3 % bichromate de potase.
4 — sulfate de cuivre.
5 — acide acétique.

La toile de *lin* de l'échantillon n° 105 a été teinte avec :

10 % indigo Katiguène B.
9 — sulfure de sodium calciné.
8 — soude Solvay.

L'indigo katiguène présente une excellente solidité à la lumière, au lavage, aux alcalis et aux acides. Sa résistance au frottement est supérieure à celle de l'indigo, par contre il n'offre pas de résistance au chlore ce qui permet de la ronger en blanc et en couleur.

Depuis l'introduction de l'indigo Katiguène B, le colorant primitif a été remplacé par un produit plus concentré dont 65 parties ont le même rendement que 100 parties de l'ancienne couleur. L'*indigo Katiguène B extra* à une concentration double du produit nouveau.

NOIR POUR COTON 3B (*Badische*).

Ce nouveau noir direct s'emploie en teinture comme les autres colorants substantifs. On teint au bouillon 3/4 d'heure, sur bain de sulfate de soude calciné (5 à 10 %) et de soude Solvay (2 %). Avec 4 % de colorant, on a gris bleu, avec 6 % un noir foncé à reflet bleuté ; le colorant est bien soluble.

La solidité à la lumière est relativement bonne.

BLEU IMMÉDIAT C R (*Cassella et man. Lyon.*).

Ses propriétés et ses qualités sont les mêmes que celles du Bleu immédiat C, seule la nuance diffère par sa plus grande vivacité et son ton plus violacé. Elle devra donc être préférée pour les nuances indigo rougeâtre, la marque C restant indiquée pour les teintes à reflet bleu.

Les procédés d'applications sont identiques, sauf qu'il est recommandé d'ajouter, au premier bain, une quantité de sulfure égale au colorant, et aux vieux bains la moitié de cette quantité.

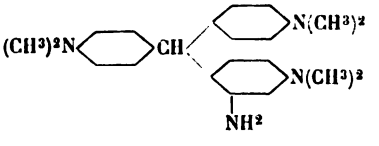
Il est inutile d'insister sur les qualités bien connues de solidité à la lumière, de résistance aux acides qui permet l'emploi du coton teint en Bleu immédiat dans la fabrication des tissus mi-laine qui doivent ensuite être teints en bain acide bouillant.

REVUE DES JOURNAUX

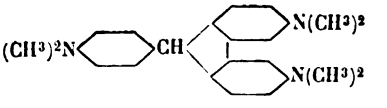
MATIÈRES COLORANTES

HEXAMÉTHYLTRIAMINO-DIPHÉNYLÈNE-PHÉNYLMÉTHANE (Synthèse de l') et du colorant qui en dérive, par **A. HALLER** et **A. GUYOT** (*Bull. Soc. chim.*, 1901, p. 750).

Ces recherches ont porté sur la diazotation de l'hexaméthyltriaminotriphénylméthane orthoaminé ou leucobase du violet cristallisé orthoaminé :



La diazotation en milieu chlorhydrique donne un mélange de dérivés orthohydroxylé et orthochloré. En milieu sulfurique fortement étendu d'eau, la diazotation s'affectue normalement et donne le dérivé orthohydroxylé déjà cité. Mais à partir d'une certaine richesse en acide sulfurique qui correspond approximativement à parties égales d'eau et d'acide con. centré, on constate la formation d'un produit secondaire qui constitue le dérivé fluorénique cherché. En continuant à opérer sur des milieux de plus en plus riches en acide sulfurique, on voit croître rapidement le rendement en dérivé fluorénique ; mais cependant on est arrêté dans cette voie par l'extrême stabilité du diazoïque formé. Le produit obtenu correspond à la formule :



Ce composé est une leucobase au même titre que l'hexaméthyltriaminotriphénylméthane. Par oxydation au moyen de la quantité théorique de pâte de PbO^2 titrée, il donne un colorant dont le chlorhydrate cristallise très facilement ; les solutions aqueuses sont bleu violacé et ses solutions alcooliques bleu verdâtre.

L'introduction de la liaison fluorénique dans le violet cristallisé pousse la nuance vers le bleu. Le nouveau colorant est aussi sensible aux alcalis et aux acides que le violet hexaméthylé et un peu plus solide à la lumière ; il présente une moindre affinité pour les fibres animales et une légère substantivité vis-à-vis des fibres végétales. Il possède sensiblement la même intensité que le violet cristallisé et ne manifeste aucune fluorescence. O. B.

DIPHÉNYLCARBAZIDE (Sur des matières colorantes violettes chromées dérivées de la) par **P. CAZENEUVE** (*Bull. Soc. chim.*, 1901, p. 758).

On sait que la diphénylcarbazide est à la fois le réactif le plus sûr et le plus sensible de l'acide chromique et des chromates : une matière colorante violette instable d'une grande intensité se forme en milieu même fortement acide. L'auteur a reconnu qu'elle était un dérivé chromé organométallique ;

Digitized by Google

de plus, suivant les conditions dans lesquelles on opère, il peut se former plusieurs colorants violets chromés. Quoique le caractère amorphe de ces composés ne permet pas d'être assuré de leur pureté parfaite, la différence de leur teneur en chrome est telle que la différenciation s'impose.

En collaboration avec M. Sisley, l'auteur a expérimenté les propriétés tinctoriales de cette matière, laquelle n'offre d'ailleurs pas d'intérêt pratique ; les essais ont été faits sur soie, sur laine et sur coton.

O. B.

ANILINE (Nouvelle méthode de préparation de l') et des alcalis analogues, par **P. SABATIER** et **J.-R. SENDERENS** (*C.-R.* **133**, p. 321).

L'hydrogène libre, agissant à température peu élevée en présence de certains métaux divisés, peut se fixer directement sur diverses molécules organiques incomplètes : cette méthode générale peut fréquemment être substituée avec avantage aux méthodes habituelles d'hydrogénation, dite par l'hydrogène naissant (acide iodhydrique en tubes scellés; amalgame de sodium et eau ; fer, zinc ou étain et acides étendus, etc.). C'est dans le nickel que l'on rencontre la plus grande activité de fixation; mais le cobalt réduit, le fer réduit, le cuivre ou la platine divisés, possèdent une aptitude analogue. Le nitrobenzène ou les dérivés nitrés analogues peuvent être ainsi très facilement transformés en aniline ou alcalis correspondants.

Le *gaz de l'eau*, mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone, peut remplacer l'hydrogène pur, et son emploi est au moins aussi avantageux, parce que l'oxyde de carbone intervient lui-même dans une certaine mesure dans la réaction. Le *gaz d'éclairage*, bien purifié, par exemple au moyen du passage sur une colonne de tournure de cuivre chauffée au rouge, peut également être substitué à l'hydrogène pur dans les mêmes préparations.

Étant donnés le bas prix de revient du gaz de l'eau, ou du gaz de houille, et la possibilité d'employer le cuivre, métal peu coûteux qui peut du reste servir indéfiniment pour effectuer la réaction, les auteurs pensent que ce nouveau procédé de réduction directe sera avantageusement substitué par l'industrie au procédé par voie humide, dit de Béchamp, pour la préparation de l'aniline et des alcalis analogues.

O. B.

CARBURES BENZÉNIQUES (Sur l'oxydation des) au moyen de l'oxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, par **H. FOURNIER** (*C. R*, **133**, p. 634).

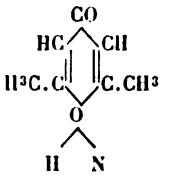
On sait déjà que le toluène, les ortho et paranitrotoluènes, le nitrométaxylène, le mésitylène, par oxydation au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, donnent les aldéhydes correspondantes. L'auteur a appliqué cette méthode avec succès à l'orthoxylène, au pseudocumène, au paracymène et à l'éthylbenzène.

O. B.

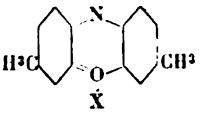
CARBOXONIUM et CARBOTHIONIUM (Sur des sels), par **A. WERNER** (*Ber.*, **34**, 3300).

Tandis qu'avec Collie et Tickle on considère les sels du diméthylpyrone comme des sels « oxonium », c'est-à-dire correspondant aux sels des bases azotées tertiaires (I), Kehrmann prépare des composés dans lesquels on doit voir l'existence de groupes oxonium quaternaires (II).

I



II



Ce fait a conduit l'auteur à se demander si des composés carboxonium n'étaient pas eux aussi susceptibles d'exister, question à laquelle ses expériences doivent donner une réponse affirmative. Il prépare de tels corps à partir du Xanthone, du Phéno-α-naphtoxanthone, du Benzal-β-dinaphtyloxyde, et obtient les pseudobases respectives, absolument semblables aux pseudobases des colorants azotés de la série du triphénylméthane. Le fait qu'on puisse préparer ces bases et ces sels, permet d'envisager la constitution de nombreux corps sous un jour nouveau : tels les produits du groupe des pyrones, certains corps de celui de la fluorescéine. Les matières colorantes telles que les Rhodamines, les Rosamines et les Pyronines, doivent donc être considérées comme des sels oxonium.

Analogue à la base carboxonium doit être la base carbothionium dont l'auteur a déjà constaté expérimentalement la possibilité. M. Werner continue cette étude, et prie qu'on lui réserve ce champ de travail.

M.-A. D.

BIPHÉNYLE (Dérivés du), par **ST. V. NIEMENTOWSKI** (*Ber.*, **34**, 3325).

Cette publication est provoquée par les travaux d'Uhlmann, à Genève (*Ber.*, **34**, 2174 : Synthèses dans la série du Biphényle. — B. F. Z, 309467). L'auteur y expose les résultats non encore publiés, de recherches faites par lui dès 1896, concernant :

1° La préparation du **2. 2'** *dinitrobiphényle* à partir de l'*o*-nitraniline, avec un rendement de 60 % du poids de la nitraniline employé.

2° La réduction du corps ainsi obtenu en **2. 2'** *diaminobiphényle*, lequel est facilement transformable en **2. 2'** diformylaminobiphényle, en **2. 2'** dibenzoylaminobiphényle et en carbonyl **2. 2'** diaminobiphényle.

3° Une nouvelle méthode de préparation du *carbazol* et de **4. 4'** *diméthylcarbazol* par l'action du sulfate de cuivre sur le tétrazoïque du **2. 2'** diaminobiphényle.

4° La préparation du **2. 2'** *dinitro* **4. 4'** *diméthylbiphényle* à partir de la *m*-nitrotoluidine, de la *diamine* correspondante, et des dérivés *diformyle* diacétyle, dibenzoyle, carbonyle et benzile de celle-ci.

Enfin 5° préparation du **4. 4'** *diméthylbiphénylène-oxyde.*

M.-A. D.

BENZÈNAZO-β-NAPHTYLAURAMINE, par **RICHARD MOHLAU et K.-P. GRAELERT** (*Ber.*, **34**, 3384).

Les auteurs préparent ce corps en chauffant au bain-marie, au réfrigérant ascendant, 1 partie de Benzolazo-β-naphtylleucoauramine, isolée immédiatement après sa formation, avec 1 partie 1/2 d'alcool, pendant quatorze heures, et obtiennent en auramine 15 % du poids du dérivé leuco employé.

Ce corps se présente en cristaux rhombiques,

Digitized by Google

rouge écarlate, à éclat bleuâtre, fusibles à 179-180°, facilement solubles dans le benzène, le chloroforme et l'éther acétique, assez difficilement dans l'acétone et l'alcool, très difficilement dans l'éther et l'alcool méthylique.

L'acide acétique glacial le dissout avec une coloration rouge-gris en couche mince et rouge violet en couche épaisse. Ses solutions dans les acides étendus possèdent une coloration jaune orange.

L'amalgame de sodium la réduit en son dérivé leuco. M.-A. D.

INDIGO. — Le gouvernement du Bengale vient d'accorder officiellement une subvention annuelle de 50000 Rupees (82500 francs) pour trois années, pour continuer les recherches scientifiques sur la culture et la production de l'indigo. On sait qu'à côté de cette somme les sociétés intéressées ont voté pour le même objet la somme de 75000 Rupees (123750 francs).

INDIGO (Le commerce de l') en 1900-1901, (*J. Soc. Dyers Col.*, 1091. p. 244).

Les exportations en indigo de Calcutta ont montré en 1900-1901 une augmentation de 21, 2 °/₀ sur les quantités et cependant une diminution de valeur de 4 °/₀. La table suivante présente l'état du commerce dans les quinze dernières années.

	Moyenne des exportations annuelles en quintaux de 100 kil.	Prix moyen de la maund indienne en rupees (env. 1 fr. 65).
Pour les huit années 1866-1867 à 1893-94	41894	235
Pour les trois années 1894-1895 à 1896-1897	55465	231
Pour les quatre années 1897-1898 à 1900-1901	36050	178

La dernière période est contemporaine de l'apparition de l'indigo synthétique de la Badische. Et c'est entièrement à la concurrence du produit artificiel qu'il faut attribuer la baisse du produit naturel dans cette période. Aussi l'avenir de la culture de l'indigo dépend de la réduction du prix de revient.

INDIGO ARTIFICIEL EN FRANCE (*Chemical Trade Journal*).

D'après le rapport au *Foreign office* du Conseil général de Marseille, l'importation de l'indigo naturel à Marseille diminue très rapidement; d'une moyenne de 1500 caisses pour les dix dernières années, elle serait tombée à 600 caisses en 1899. La cause est l'introduction du produit artificiel par beaucoup de teinturiers. Le produit synthétique serait fabriqué en France par la *Badische Aniline* à Neuville-sur-Saône près de Lyon et les *Farbwerke vormals Meister Lucius Bruning* qui ont d'abord vendu leur indigo à la Société Chimique des usines du Rhône et le fabriquent maintenant à Lyon. La première de ces maisons à vendu en France pendant une année pour un million de francs d'indigo artificiel.

Le rapport indique aussi tous les avantages et tous les reproches que l'on a faits au produit synthétique.

INDIGO NATUREL. — M. Wm West vient d'être engagé comme biologiste par l'association des Planteurs d'indigo du Béhar et le Syndicat pour les perfectionnements de l'indigo pour travailler avec M. C. Rawson et Hancock.

INDIGO (Analyse d'échantillons renfermant de notables quantités de rouge d'indigo), par **W. M. GARDNER** et **J. DENTON** (*J. Soc. Dyers et Colourists*, 1901, p. 170).

On trouve de plus en plus sur le marché de l'indigo contenant beaucoup de rouge d'indigo, ce dernier se forme en quantités notables quand on emploie un excès d'alcali dans les cuves d'extraction. Quand la quantité du rouge d'indigo monte à 12 °/₀, elle influe beaucoup sur la méthode ordinaire au permanganate pour analyser les échantillons d'indigo. Pendant la titration, la solution devient de plus en plus rouge, le rouge d'indigo résistant mieux à l'action du permanganate que le bleu, et il faut ajouter ce réactif très lentement vers la fin du tirage; il faut beaucoup de pratique pour se servir de cette méthode.

Aussi les auteurs lui préfèrent, ainsi qu'aux méthodes d'extraction de Koppeschaar (avec de l'acide acétique glacial) et de Rawson (avec de l'éther) la méthode suivante :

On épuise à l'ébullition à reflux 0 gr.,2 d'indigo finement moulu avec 100 c. c. d'acétone. Après refroidissement, on dilue à 100 c. c. avec de l'acétone s'il y a eu des pertes, puis à 200 c. c. avec de l'eau salée à 10 °/₀ qui précipite la petite quantité d'indigo dissoute et les impuretés. Après agitation on laisse déposer 5', filtre sur un filtre d'amiante et estime le rouge d'indigo en solution, colorimétriquement par comparaison avec une solution type de rouge d'indigo, faite avec de l'acétone et une solution de sel dans les proportions précédentes.

Pour doser l'indigotine, on lave le précipité sur le filtre d'amiante avec de l'eau chaude pour enlever tout le sel. On sèche et fait passer le filtre dans un creuset cylindrique pour dissoudre dans l'acide sulfurique concentré pur et titrer l'acide sulfindigotique purifié avec le permanganate de potasse, comme d'habitude. La fin de la réaction est alors très nette. La qualité de l'acétone employé a de l'importance. R. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Fabrication du blanc de plomb** [*Blundstone*] (E. P. 8820, 12 mai 1900-20 avr. 1901).

Perfectionn. à la production de l'ac. sulfurique dans les chambres de plomb [*A. C. Johnson*] (E. P. 17928, 9 oct. 1900-26 janv. 1901).

Production des chromates et des bichromates alcalins [*A. Shearer*] (E. P. 14021, 4 août 1900-8 juin 1901).

Procédé de préparation de sulfate de cuivre [*Palas et Cotta*] (E. P. 17185, 2 oct. 1900-3 août 1901).

Procédé de purification de l'ac. sulfureux destiné à la fabrication de l'ac. sulfurique par catalyse [*Raynaud et Pierron*] (E. P. 16253, 15 févr. 1900-1er déc. 1900).

Digitized by Google

Production d'alliages de métaux alcalins [*G. F. Jaubert*] (E. P. 17459, 2 oct. 1900-3 nov. 1901).

Préparation de peroxyde de sodium comprimé en pastilles [*G. F. Jaubert*] (E. P. 17461, 2 oct.-24 nov. 1900).

Préparation de l'ac. sulfurique par voie catalytique [*Act. Gesell Grillot et D. Shrœder*] (E. P. 17034, 25 sept. 1900-23 mars 1901).

Appareil pour la production industrielle du fluor par électrolyse [*M. Meslans*] (E. P. 21557 28 nov. 1900-1er fév. 1901).

Procédé catalytique pour la production de l'ac. sulfurique [*Raynaud Pierron*] (E. P. 16254, 15 fév. 1900-1er déc. 1900).

Procédé et appareil pour la production d'hydrates et d'oxydes alcalins et alcalino-terreux [*C. W. Rœpper*] (E. P. 14889, 22 août-6 oct. 1900).

Moyens perfect. pour rendre les hyposulfites stables à l'état solide [*Badische*] (E. P. 18852, 22 oct. 1900-7 sept. 1901). Perfectionnement aux E. P. 19762[99] et 901[00] Voy. *R. G. M. C.*).

Les hyposulfites solides essorés de leur liqueur mère, ou lavés avec l'acétone, l'alcool, l'éther sont séchés dans le vide en présence d'un agent qui absorbe l'humidité comme l'ac. sulfurique, ou dans un courant de gaz inertes (N) ; puis on les conserve dans un gaz inerte comme l'azote et le gaz d'éclairage ou dans des liquides secs qui ne dissolvent pas les produits de décomposition intramoléculaire comme CCl^4,CS^2, l'éther, le benzène, le pétrole, l'alcool, etc.

Préparation d'un oxyde ferrique basique hydraté au moyen de liquides ferrugineux [*A. S. Ramage*] (E. P. 23858, 31 déc. 1900-13 juill. 1901).

Production de l'oxyde de carbone [*E. W. Engels*] (E. P. 23781, 29 déc. 1900-9 fév. 1901).

Perfectionn. à la production des nitrites [*Geb. Flick*] (E. P. 23678, 27 déc. 1900-23 fév. 1901).

On réduit les nitrates en présence d'oxyde de carbonate et d'hydrate alcalin ou alcalino-terreux par un courant d'ac. sulfureux libre d'oxygène :

$$NaNO^3 + SO^2 + CaO = NaNO^2 + CaSO^4.$$

Ex : 160 k. chaux vive sont éteints dans sol. conc. 200 k. nitrate de sodium. On chauffe la masse dans des cornues et fait passer un courant SO^2. On lessive quand la réduction est finie pour séparer la $CaSO^4$.

Perfectionn. aux appareils pour la condensation de l'ac. nitrique [*O. Guttmann*] (E. P. 13694; 5 juill.-10 août 1901).

Production de composés oxygénés de l'azote par un courant électrique sur l'azote atmosphérique [*Atmospheric Products Co*] (E. P. 8230, 22 avr.-8 juin 1901).

Fabrication de l'ac. titanique [*Rosn, Naughton et Edmondo*] (E. P. 3582, 19 févr.-13 avr. 1901).

Perfectionn. à la concentration de l'ac. sulfurique [*A. Zanner*] (E. P. 7999, 18 avr.-18 mai 1901).

ORGANIQUES. — **Production d'ac. lactique pur** [*C. N. Waite*] (E. P. 13403, 1er juill.-3 août 1901).

On extrait l'acide lactique de ses solutions impures (d'où l'on a précipité les sels avec de la chaux) avec l'alcool amylique. On enlève l'ac. lactique à la sol. alcoolique en agitant avec de l'eau ; la solution aqueuse ainsi obtenue peut être décolorée au noir animal, et concentrée par ébullition.

Appareil par la production intensive du vinaigre au moyen de liquides alcooliques [*E. Barbe*] (E. P. 17497. 2 oct. 1900-10 mai 1901.

Fabrication de diacétyldiaminouracil [*Bœhringert Söhne*] (E. P. 12985. 25 juin-17 juill. 1901).

Procédé et appareil pour la production de suie au moyen du goudron [*A. Bente*] (E. P. 8995, 1er mai, 1er juin 1901).

Blanchiment des matières oléagineuses [*Stanley*] (E. P. 11419, 4 juin-3 août 1901).

Production du paracymène 3 sulfonique de ses sels et de tymol [*M. Dinesman*] (E. P. 13745, 5 juill.-17 août 1901) = B. F. 306587.

On sulfone le 2-bromoparacymène avec de l'ac. sulfurique fumant à 20 % SO^3, élimine le brome par réduction avec $Zn + NH^3$; et fond à 300° C. le paracymène 3-sulfonate avec de la potasse ; la fonte se sépare en deux couches, celle du dessus est formée par du thymolate de K.

Préparation de dérivés d'amines aromatiques comprenant de nouvelles matières colorantes [*Badische*] (E. P. 18726, 19 oct. 1900-août 1901).

Nouveaux dérivés de la série du stilbène [*Bayer*] (E. P. 19125, 24 oct. 1900-24 août 1901). Voy. B. F. 304749, *R. G. M. C.*, **5**, p. 111.

Production de produits analogues au celluloïd [*E. Zühl*] (E. P. 20733, 16 nov. 1900-12 janv. 1901).

Préparation de substances analogues au celluloïd [*E. Zühl*] (E. P. 8072, 19 avr.-25 mai 1901). = B. F. 309962 (*R. G. M. C.*, 1901, p. 272).

Même sujet du même (E. P. 4326, 28 févr.-4 mai 1901).

Procédé pour rendre les phénols solubles [*Act. Ges. für Theer und Erdöl-Industrie*] E. P. 7719, 15 avr.-8 juin 1901). = B. F. 309807 (*R. G. M. C.*, 1901, p.).

Fabrication d'une paranucléine d'argent soluble [*Us. Chimiq. Bâle*] (E. P. 4507, 2 mars-6 août 1901).

Production d'une substance analogue au caoutchouc (*Steenstrup*] (E. P. 17475, 2 oct. 1900-31 déc. 1900).

Ebullition à 350° C pendant 4-12 h. de 1 p. de déchets de caoutchouc avec 4-8 p. d'huile de lin en présence de beaucoup d'air.

Préparation d'un savon mou [*Hulme*] (E. P. 17278, 29 sept. 1900-10 août 1901).

Action de la soude caustique sur un mélange d'huile de coton et de résine.

Fabrication de cuir artificiel [*L. Gevaert-Naert*] (E. P. 17253, 28 sept. 1900-27 avr. 1901).

On imprègne des tissus feutrés, de solutions de xanthate de cellulose puis de sol. de caoutchouc dans le vide.

Procédé et appareil pour fabriquer un savon résineux [*C. L. Culman*] (E. P. 16989, 24 sept. 1900-4 mai 1901).

Fabrication de l'ac. picrique par l'action de l'ac. nitrique sur l'ac. sulfanilique diazoté [*L. Wenghoffer*] (E. P. 16371, 14 sept. 1900-13 juill. 1901). Voy. B. F. 303683, *R. G. M. C.*, **5**, p. 60.

Appareil pour presser les gâteaux d'anthracène et autres substances [*Burt, Boulton, Haywood Ld et Standfast*] (E. P. 15519, 31 août-1900-13 oct. 1900).

Digitized by Google

Fabrication de la soie artificielle [*Duquesnoy*] (E. P. 8799, 12 mai 1900-6 avr. 1901).

On prépare des fils ou des pellicules en forçant à travers un orifice étroit ou en étendant sur une plaque de verre, une solution de nitrocellulose dans un mélange d'acétone, d'acide acétique et d'alcool amylique et dénitre les produits en partie ou totalement par immersion dans un agent réducteur convenable comme l'acide hydrosulfureux, le sulfhydrate d'ammoniaque.

Purification de l'anthracène et récupération de l'agent purifiant employé [*E. Wirth*] (E. P. 14462, 13 août 1900-23 mars 1901). Voy. B. F. 302998, *R. G. M. C.*, **5**, p. 21.

Fabrication du celluloïd [*E. Zühl*] (E. P. 17948, 9 oct. 1900-20 juill. 1901) (*R. G. M. C.*, 1901, p. 272).

Fabrication de pancréatine capable de résister aux jus de l'estomac [*Chem. Fabrik Rhénania*] (E. P. 14414, 11 août 1900-3 nov. 1900).

Composé aseptique du pancréas [*Chem. Fabrik Rhénania*] (E. P. 14413, 11 août 1900-3 nov. 1900).

Composés organiques bromés dérivés du tannin (avec la gélatine, l'albumine ou la formaldéhyde) [*Act. Gesell.*] (E. P. 14213, 8 août 1900-15 juin 1901).

Production d'albumine peptonisée facilement digestible [*H. Wilhelm*] (E. P. 13906, 2 août 1900-2 août 1901).

Fabrication du celluloïd [*Goldschmith et British xylonite Co, Ld.*] (E. P. 13131, 20 juill. 1900-25 mai 1901).

MATIÈRES COLORANTES.

DIVERS. — **Nouvelles matières colorantes bleues de la série du triphénylméthane, solides aux alcalis** [*Bayer*] (E. P. 18448, 16 oct. 1900-17 août 1901). Voy. B. F. 304440, *R. G. M. C.*, **5**, p. 122.

Production d'une poudre fine d'indigo [*Badische*] (E. P. 19689, 2 nov. 1900-24 août 1901).

Si l'on mout l'indigo sec dans un moulin, le produit obtenu ne peut servir directement pour la teinture, les particules d'indigo s'agglomèrent dans ces conditions. On obtient une poudre facilement soluble en traitant l'indigo dans une machine qui n'agit pas par pression, mais déchire avec des lames comme un désagrégateur.

La poudre qu'on y obtient, est légère et volumineuse ; pour une même quantité d'indigo elle occupe le même volume qu'une pâte à 20 %. L'indigo pur artificiel, ou naturel donnent de bons résultats ; mais celui qui s'obtient par décomposition du sulfate par l'eau, donne les meilleurs (E. P. 23122, de 1899). Les gommes et autres impuretés de l'indigo végétal impur tendent à cimenter les particules d'indigo.

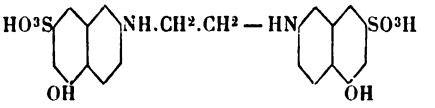
Tous les broyeurs à lames peuvent servir ; de bons résultats sont fournis par une machine d'un diamètre de 60 à 70 centimètres faisant 700-800 tours minute.

Production de nouveaux dérivés de l'alphyl 1. 4. nitronaphtylamine et de colorants substantifs contenant du soufre qui en dérivent [*Sandoz*] (E. P. 18533, 17 oct. 1900-31 août 1901). Voy. B. F. 303299, *R. G. M. C.*, **5**, p. 121.

ACRIDINE. — **Colorants jaune-orangé dérivés de l'acridine** [*Act. Gesell.*] (E. P. 18107, 11 oct. 1900-27 juill. 1901) Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 122, add. du 11 oct. 1900 au B. F. 243315.

AZOÏQUES. — **Nouvelles matières colorantes azoïques et produits intermédiaires pour leur préparation** [*Bayer*] (E. P. 18939, 23 oct. 1900-7 sept. 1901).

Voy. add. du 16 oct. 1901 au B. F. 297367, *R. G. M. C.*, **5**, p. 121, où il faut remplacer la formule donnée pour le produit obtenu par l'action du chlorure d'éthylène sur l'aminosulfonaphtol par la suivante :



Nouvelles mat. col. azoïques pour le coton et produits intermédiaires [*Bayer*] (E. P. 19062, 24 oct. 1900-24 août 1901. Voy. B. F. 304721, 16 oct. 1900-21 janv. 1901). B. F. 304721, *R. G. M. C.* **5**, p. 121.

Production de colorants azoïques violets pour la laine, virant au brun par chromatage. [*Badische*] (E. P 18366, 15 oct. 1900-17 août 1901). Voy. B. F. 302878, et add. du 15 oct. 1901 *R. G. M. C.*, **5**, p. 60 et 121.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Appareil pour la teinture et le mordançage du coton en rubans enroulés sur des bobines. [*J. Schmit*] (E. P. 6591, 29 mars-8 juin 1901). Voy. B. F. 306164, *R. G. M. C.*, **5**, p. 187.

Production de noir d'aniline sur la laine et autres filaments ou fibre d'origine animale [*J. Bethmann*] (E. P. 21236, 23 nov. 1900-27 avr. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 255, B. F. 309544.

Perfectionnement à la teinture des tissus textiles [*L. Schreiner*] (E P. 14518, 14 août 1900-1er juin 1901).

Machines pour l'impression des toiles cirées [*W. T. Wiegand*] (E. P. 14941, 21 août-1er déc. 1900).

Production d'enlevages blancs et colorés au moyen d'aluminium en poudre et de bisulfite [*Kalle*] (E. P. 18853, 22 oct. 1900-7 sept. 1901). Voy. B. F. 304453 *R. G. M. C.*, **5** p. 126.

Couleurs pour l'impression chimique à base d'huile de lin [*Hoz*] (E. P. 1366, 21 janv.-31 août 1901). Voy. B. F. 306980 *R. G. M. C.*, **5** p. 190.

Rouleaux composés pour le pressage à chaud et autres traitements dans l'apprêt des tissus [*C. L. Jackson et H. L. Jackson*] (E. P. 4077, 26 févr.-30 mars 1901).

Fabrication de fils lustrés et colorés et de bandes de matières textiles [*Heberlein et Cº*] (E. P. 3861, 22 févr.-25 mars 1901).

Perfectionnement aux bobines ou dévidoirs pour le coton et la soie (E. P. 2558, 6 févr.-11 mai 1901).

Compositions pour la teinture [*L. Aloy*] (E. P. 11359, 3 juin-3 août 1901).

Perfectionnement aux dévidoirs pour mettre les filés en écheveaux [*M. J. Nordmann*] (E. P. 3188, 17 févr. 1900-16 févr. 1901).

Perfectionnement aux bâtis des machines à doubler, flamber, etc. les fils et filés [*Arundel et Higginson*] (E. P. 9280, 19 mai 1900-18 mai 1901).

Perfectionnement aux moyens pour décatir ou rétrécir les tissus [*P. Stiner*] (E. P. 6 juin-26 oct. 1900).

Digitized by Google

Perfection. aux kiers à circulation pour le blanchiment et la teinture. (*Lishman, Haughton Kirkpatrick, The Lishman Process Bleaching C°*) (E. P. 15486, 31 août 1900-15 juin 1901).

Le kier (fig. 206, 207,) est pourvu comme d'ordinaire d'un faux fond 1 au dessus d'un serpentin 2 pour chauffer à la vapeur. Un peu plus haut, se trouve un fond mobile perforé 3 avec trou d'homme 3 A et sur lequel on dispose la marchandise. Ce fond supporté par la vis 5 est fixé au moyen d'écrous 15 dans les ouvertures 14 des plaques intérieures 13. Le kier est entouré de bois 17 fixé par des anneaux de fer 18. A la partie inférieure du kier se trouve un

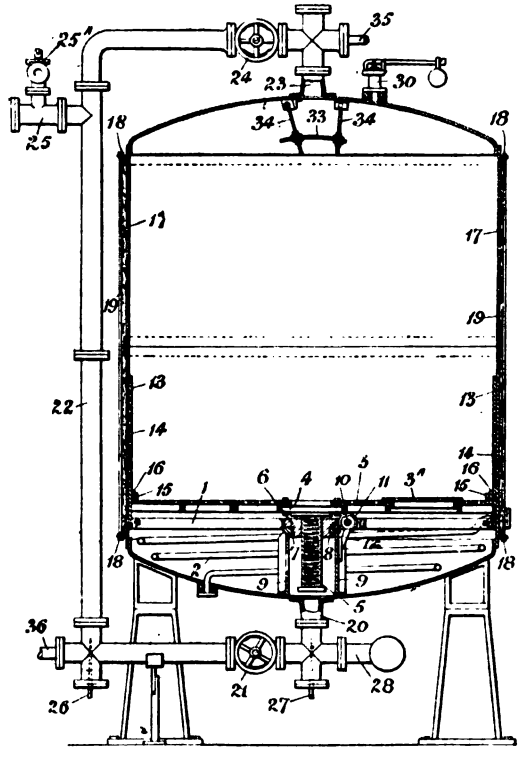


Fig. 206.

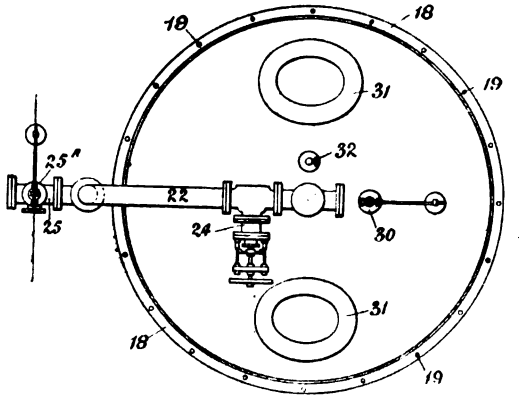


Fig. 207.

tuyau pour l'arrivée du liquide contrôlé par la soupape 21 et relié par la tubulure 22 à un autre tuyau d'arrivée 23 en haut du kier; sur le parcours, on dispose une soupape 24 et un tuyau 25 qui communique avec les réservoirs de liquide, ainsi que deux tubes 26, 27, pour l'injection de vapeur d'eau. Le liquide peut retourner aux réservoirs par 28. La partie supérieure du kier est munie d'une soupape de sûreté 30 et de trous d'homme 31, et d'une ouverture 32 pour évacuer l'air du kier (fig. 2). A l'intérieur on suspend une plaque perforée 33 pour disperser le liquide. Les ouvertures 35 et 36 permettent de faire entrer plus de vapeur dans l'appareil que les injecteurs 26, 27, si nécessaire. Les soupapes 21, 24, étant ouvertes, la circulation se fait dans le kier et les tubes 20, 22, 23, en faisant fonctionner l'injecteur 26. Si ces soupapes 21 et 24 sont fermées et le tube 28 ouvert, on peut faire traverser la marchandise par de la vapeur venant de 35.

Appareil perfectionné pour la teinture des fibres textiles [*Vogelsang*] (E. P. 9037, 16 mai 28 juill. 1900).

Machine pour merceriser les filés en écheveaux [*J. Dolder*] (E. P. 11436, 23 juin-28 juill. 1900).

Machines pour merceriser les filés de coton [*E. Price*] (E. P. 23695, 28 nov. 1899-24 nov. 1900).

Perfectionnement au mercerisage des filés [*Gärdner*] (E. P. 20011, 5 oct. 1899-11 août 1900).

Machines à laver et à mordancer les filés *Longthorpe et W. Dargue*] (E. P. 17360, 28 août 1899-21 juill. 1900).

Blanchiment des filés [*J. Lees-Milne*] (E. P. 17676 1er sept. 1899-14 juill. 1900).

Perfectionnement aux appareils de l'E. P. 7685 de 1895.

Mercerisage des filés sous forme de chaines [*Grandage*] (E. P. 17642, 31 août 1899-31 août 1900).

Impression des tissus et du papier [*Diederichs*] (E. P. 17872, 4 sept. 1899-1er sept. 1900).

Composés pour laver et blanchir les fibres végétales sans addition de savon [*F. L. Bartelt*] (E. P. 15759, 5 sept. 1900-3 août 1901).

Procédé pour la teinture avec les aminooxyanthraquinonesulfoniques [*Bayer*] (E. P. 7686, 25 avr.-17 mars 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **4**, p. 402, B. F. 299698.

Procédé perfectionné pour la teinture et l'impression avec les matières colorantes sulfurées pour le coton. [*Actien Gesell*] (E. P. 11042, 18 juin 1900-4 mai 1901). Voy. B. F. 301419, *R.G.M.C.* **4** p. 401.

Perfectionn. dans le mordançage des laines. [*Actien Gesell*] (E. P. 8874, 14 mai 1900-23 mars 1901) Voy. *R.G.M.C.*, **4** p. 399, B. F. 300350.

Procédé pour obtenir sur la fibre des nuances bleues à bleu noir solides à la lumière des matières colorantes monoazoïques et des sels de cuivre. [*Meister*] (E. P. 8237, 3 mai 1900-23 mars 1901) Voy. B. F. 300275, *R.G.M.C.* **4** p. 401.

Coloration des tissus de fibres végétales ou animales [*Comber et Chorley*] (E. P. 7388, 21 avril 1900-16 mars 1901).

On imprégne la fibre d'un mélange de goudron et de viscose et sèche; puis on vaporise ou plonge 10 à 15 min. dans une sol. saturée et bouillante de sel. Pour obtenir des nuances khaki, on peut ajouter un peu d'hydrate ferreux ou ferrique ou de colorant jaune.

Procédé pour augmenter la solidité à l'eau des teintes obtenues sur la fibre végétale avec des colorants substantifs [*Léonhardt*] (E. P. 17701, 5 oct. 1900-20 juil. 1901). Voy. B. F. 304507, *R. G. M. C.*, **5**, p. 123.

Dans la complète spécification, il est reconnu que l'emploi de l'acétate d'alumine n'est pas nouveau pour cet usage; il ne valait guère la peine de prendre un brevet pour y substituer le mélange : sulfate d'alumine et acétate de sodium.

Digitized by Google

Production de teintures bleues sur laine [*Act. Gesell.*] (E. P. 18166, 12 oct. 1900-27 juil. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 123, B. F. 304499.

Perfectionn. à l'impression des matières colorantes soufrées. [*Sansone et The Clayton Aniline Co*], (E. P. 17193, 27 sept. 1900-27 juil. 1901).

On prépare la couleur d'impression avec le colorant soufré ne contenant ni soufre libre ni sulfure, on ajoute un épaississant (amidon, gomme, dextrine, etc.) et rend le mélange fortement alcalin au moyen de soude caustique ou de silicate de soude. L'addition d'un agent réducteur n'est pas nécessaire. On imprime, sèche, vaporise, lave et fixe à volonté.

Ex. I : On imprime avec un mélange de 2 k. 1/2 de noir solide de clayton conc., 2 l. 1/4 de soude caustique (30 °/₀ NaOH) et 2 l. 3/4 de silicate de soude ($d. = 1,51$). On sèche, vaporise une demi-heure, lave et passe dans une sol. chaude de bichromate de sodium et de sulfate de cuivre, on rince, savonne et sèche.

Ex. II : On dissout dans l'eau bouillante 10 k. de noir solide de clayton conc., 10 k. de sulfate de sodium neutre et 10 k. de dextrine et on étend à 40 l. On prend 12 k. de cette solution et les mélange avec 9 l. de soude caustique (30 °/₀) et 10 l. d'eau. On imprime et termine comme dans l'ex. I.

Procédé et appareil pour teindre et décreuser les fils [*Schüle*] (E. P. 20140, 8 nov. 1900-22 juin 1901). Voy. *R. G. M. C.* **5**, p. 158, add. du 3 nov. 1901 au B. F. 301799.

Procédé perfectionné pour la teinture et l'impression des matières colorantes sulfurées sur le coton [*Act.-Gesell.*] (E. P. 11042, 18 juin 1900-4 mai 1901). Voy. B. F. 301419, *R. G. M. C.*

Perfectionn. à l'impression du calicot [*Green, Meyenberg, Clayton Aniline Co*] (E. P. 15414, 29 août 1900-8 juin 1901).

Les matières colorantes sulfurées, comme le noir solide de clayton, préparées par la méthode au thiosulfate sont dissoutes dans une solution concentrée et bouillante de sodium, on ajoute de l'amidon ou un autre épaississant et mélange à froid avec du glucose et de la soude caustique. On imprime, lave et fixe, si nécessaire, avec du sulfate de cuivre et du bichromate. Comme il n'y a pas de soufre libre ni de sulfure, les rouleaux d'impression en cuivre ne sont pas attaqués et la fibre n'est pas affaiblie. Une variante du procédé consiste à imprégner le tissu d'une sol. de glucose et de sécher, avant l'impression.

Ex I : 2 k. noir solide de clayton BP, 2 k. de sulfate de sodium dans 6 litres d'eau bouillante jusqu'à dissolution, on ajoute 10 k. d'un empois d'amidon (8 °/₀) et 1 k. de glucose dissout dans 1 l. 1/2 d'eau, puis en remuant bien 2 k. 1/2 de lessive de soude caustique ($d. = 1,35$). On imprime, sèche et vaporise 20'. Après lavage, on fixe dans un bain chaud contenant 0,5 °/₀ de sulfate de cuivre et 0,5 °/₀ d'acide acétique, on lave, savonne, puis sèche.

Voy. l'article de M. Green, R. G. M. C., **5**, p. 88.

Nouveau procédé pour teindre le coton et autres matières fibreuses végétales sous toutes formes en rouge d'alizarine au moyen de saccharate de calcium [*Kornfeld*] (E. P. 15639, 3 sept. 1900-6 juil. 1901). Voy. B. F. 300274, *R. G. M. C.* **4**, p. 401.

Perfectionn. au traitement de la laine ou autres matières fibreuses animales ou végétales [*F. Wisliski*] (E. P. 10438, 7 juin-31 déc. 1900).

Pour débarrasser la laine des matières grasses et résineuses, on l'immerge dans un vase clos avec un dissolvant comme par ex. le benzène; on déplace ce liquide par pression d'ac. sulfureux, gaz contenant jusque 10 °/₀ d'anhydride sulfurique (SO^3), puis on lave à l'eau.

Le mélange (SO^2—SO^3) blanchit la marchandise et SO^3 effectue une carbonisation ou un flambage superficiel.

Procédé et composition pour rendre les tissus textiles imperméables et incombustiles [*C. Baswitz*] (E. P. 8267, 4 mai 1900-20 avr. 1901).

On traite les tissus par un mélange de terre comme l'amphiboline (340) une sol. aqueuse (53 p. d'eau) chromatée (2 p. alun de chrome) d'une substance gélatineuse (96) additionnée d'un sel comme le sulfate d'ammoniaque (2 p) et *exposé à la lumière.* = B. F. 298989, *R. G. M. C.*, **4**, p. 409.

Système imperméabilisation des tissus [*Serkowski*] (E. P. 10800, 13 juin-25 août 1900). Voy. B. F. 301184, *R. G. M. C.*, **4**, p. 409.

Dispositif pour l'étirage des fils de coton lors du mercerisage [*Kopp* et *Usulli*] (E. P. 8654, 10 mai 1900-16 mars 1901). Voy. B. F. 301184, *R. G. M. C.*, **4**, p. 404.

Procédé et appareil pour extraire les matières grasses de la laine des peaux de moutons et autres matières textiles au moyen du tétrachlorure de carbone [*Soc. d'éclairage Verviertois Peltzer et Cie*] (E. P. 2360, 6 fév. 1900-6 avr. 1901).

Procédé pour dégraisser et blanchir les laines et matières textiles [*Bourin et Aymeric*] (E. P. 2070, 1er févr. 1900-5 janv. 1901).

On fait arriver de l'ozone dans un appareil clos où l'on a disposé la marchandise à blanchir, après y avoir fait le vide.

Procédé et dispositif pour teindre et décreuser les fils en écheveaux, bobines et banettes [*R.-F. Schule* (E. P. 12976, 18 juill. 1900-20 avr. 1901). Voy. B. F. 300799, *R. G. M. C.*, **5**, p. 158.

Appareil pour sécher les fils en écheveaux [*Wardle et Mc Laren*] (E. P. 12510, 11 juill.-25 août 1900).

Machine perfectionnée pour laver et traiter chimiquement la laine et autres matières animales [*E. Martens*] (E. P. 11055, 18 juin-22 déc. 1900).

Perfectionn. à l'apprêt des tissus textiles [*Empsall et Firth*] (E. P. 156, 3 janv. 1900-3 janv. 1901).

On augmente le lustre et le fini de certains tissus à côtes en les moirant après le mercerisage et la teinture.

Dévidoirs pour machines automatiques à teindre les étoffes en largeur [*Bundgem*] (E. P. 6945, 12 avr.- 12 mai 1900). Voy. B. F. *R. G. M. C.*, **4**, p. 404.

Procédés et dispositif pour empêcher la détérioration des doubliers employés dans l'impression des tissus [*Pavlowicz et Cymowski* (E. P. 12763, 14 juill.-18 août 1900). Voy. B. F. 302165, *R. G. M. C.*, **5**, p. 29.

Digitized by Google

Perfectionn. aux rouleaux ou blocs pour l'impression des toiles cirées, etc. [*W. Melville*] (E. P. 8256, 4 mai 1900-4 mai 1901).

Fabrication de cuir artificiel au moyen de matières textiles [*Falkenstein*] (E. P. 3062, 12 févr.-11 mai 1901).

Appareil pour nettoyer, etc. le coton brut [*T. H. Pearse*] (E. P. 13688, 31 juill.-27 oct. 1900).

Machines pour traiter ou préparer le lin [*L. H. Schneider*] (E. P. 21306, 24 nov. 1900-15 juin 1901).

Machine pour obtenir les fibres de la ramie et autres plantes fibreuses [*Erpsen Packer Defibrator C°*] (E. P. 7839, 16 avr.-25 mai 1901).

Procédé pour l'extraction des bois de teinture des fruits, etc., dans le vide [*P. Gulden*] (E. P. 16716, 19 sept.-8 déc. 1900).

Appareil pour le traitement de la paille et des matières fibreuses analogues [*W. B. Hutchinson*] (E. P. 13744, 31 juill.-6 oct. 1900).

DIVERS. — **Procédé pour rendre le papier imperméable, et pour la production d'une graisse minérale ou d'un savon** [*W. J. Ward*] (E. P. 15986, 8 sept. 1900-6 juill. 1901).

Traitement de la tourbe pour la fabrication du papier [*Pollak et Esser*] (E. P. 9589, 8 mai-15 juin 1901).

Fabrication de mélanges fibreux [*National Package Cie*] (E. P. 23722, 28 déc. 1900-1er févr. 1901 et E. P. 4125, 26 févr.-4 mars 1901).

Substitut de la colle animale pour la photographie [*J. Wezel*] (E. P. 23250, 19 déc. 1900-16 fév. 1901).

Procédé pour imprégner les bois et les substances fibreuses [*C. Krause*] (E. P. 23040, 17déc. 1900-16 févr. 1901).

Procédé et appareil pour la fabrication de la gélatine [*E. R. Edson*] (E. P. 21467, 27 nov.-31 déc. 1900).

Fabrication de gélatine et d'huile au moyen de poissons, etc. [*E. R. Edson*] (E. P. 21468 et 21469, 27 nov. 1900-19 janv. et 1er févr. 1901).

Production du goudron [*F. Rauch*] (E. P. 279, 4 janv.-16 févr. 1901).

Procédé pour rendre les substances résistantes à l'action de l'humidité ou des agents chimiques [A. *Kronstein*] (E. P. 2679, 7 févr.-23 mars 1901).

On imprègne les substances avec des corps organiques (huiles, comme l'huile de bois) qui deviennent insolubles par l'action prolongée de la chaleur. Les substances résistent alors aux alcalis et aux acides. (ac. fluorhydrique, ac. sulfurique 4 %).

Méthode et appareil pour la production du coke, du gaz et des produits secondaires (cyanure, ammoniaque, goudron [*P. Naef*] E. P. 2917A, 2917B, 2917C, 2917D, 20 juill. 1899-9 févr. 1901).

Procédé pour séparer les émulsions des dissolvants et des matières grasses obtenues par extraction des laines au moyen d'acide [*E. Maertens*] (E. P. 9872, 29 mai 1900-16 févr. 1901).

Procédé et appareil pour la distillation des combustibles bitumeux et pour la récupération des produits secondaires [*P. Naef*]. (E. P. 6924, 14 sept. 1899-9 mars 1901).

Procédé perfectionn. pour purifier et blanchir la fibre de la tourbe et son emploi dans la fabrication du papier [*Krause*] (E. P. 6831, 11 avr. 1900-11 avr. 1901).

Procédé pour purifier les matières fibreuses de graisses, huiles minérales et autres impuretés [*A. Goldzweig*] (E. P. 11426, 26 juin-31 déc. 1900).

Procédé perfectionné pour le traitement de la ramie [*E. Bert*] (E. P. 11616, 26 juin-25 août 1900).

BREVETS FRANÇAIS

APPRÊTS ET SÉCHAGE. — **Dispositif du pressage pour machines munies de chaînettes de tension** [*Hahn*] (B. F. 309070, 16 mars-19 juin 1901).

a désigne le tissu à traiter, maintenu à l'état de tension par les aiguilles, *b* le liquide contenu dans

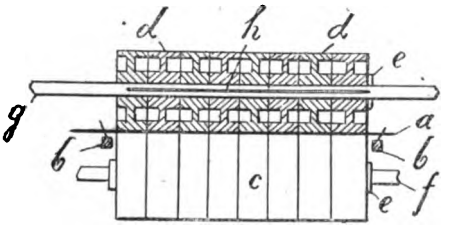


Fig. 208.

ce tissu est exprimé en passant entre deux rouleaux *e*, *d* formés par une série de disques en deux pièces, disposés les uns à côté des autres sans laisser de points. Une clavette longitudinale *h* sur l'arbre, la quelle pénètre dans une rainure correspondante des différents disques, *c*, *d*, assure ceux-ci contre tout déplacement radial par rapport à l'arbre.

Pour traiter un tissu moins large, on enlève un ou plusieurs disques *c*, *d* de leur axe respectif *g*, *f* afin que les chaînettes à aiguilles *f* puissent se déplacer sans empêchement contre les rouleaux exprimant le liquide de toute la largeur du tissu.

DIVERS. — **Production de fils de cellulose résistants remplaçant la soie, extraits de solutions de cellulose dans des dissolvants directs** [*Cie soie parisienne*) (B. F. 308715, 5 mars-8 juin 1901).

Pour la formation des fils par filage de solution de cellulose dans le cuivre ammoniacal ou le chlorure de zinc, l'acide employé pour la précipitation de la cellulose a une grande importance. L'acide sulfurique à 10-20 % convient imparfaitement, les fils se décomposent et cassent à l'étirage, par contre, employé à 50 %, il donne des fils s'étirant bien, souples et résistants.

Procédé pour éviter l'affaiblissement de la fibre dans l'emploi des colorants directs pour coton qui doivent subir un traitement ultérieur aux sels métalliques sur la fibre [*Bayer*] (B. F. 309281, 22 mars-25 juin 1901).

L'affaiblissement de la fibre est uniquement dû, sauf le fait d'employer un excès de sels ou trop de sulfurique, à la présence après teinture, des sels métalliques sur la fibre; on remédie à ce défaut en passant la marchandise dans un bain faible de soude ou de carbonate de soude.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier couché fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1901

I. Table des matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Alizarine (Sur les récents progrès de la chimie des couleurs d'), par M. *A. Buntrock*, 99 (Voy. *Anthraquinone*).
Aminophénols alkylés (Préparation des Méta-) et préparation de matières colorantes, par M. *E. Grimaux*, 42.
Aminophénoléthers (Sur des matières colorantes dérivées des Méta-), par M. *E. Grimaux*, 42.
Anthraquinone (Le développement nouveau de la chimie des Matières Colorantes à base d'), par M. *A. Buntrock*, 193.
Aminoazoïques (Sur la caractéristique des composés), par MM. *R. Möhlau* et *Heinze*, 142.
Anildiacét-o.-carbonique (Sur l'acide), par M. *D. Vorlander* et *E. Mumme*, 14.
Aniline et noir d'aniline, sur l'oxydation de l'aniline, sur celle de la *p.*-toluidine et chimie du noir d'aniline, par M. *E. Bornstein*, 230 (Voy. aussi *Noir*).
— (Nouvelle méthode de préparation de l') et des alcalis analogues, par M. *P. Sabatier* et *J.-B Senderens*, 302.
Antimonine, par M. *F. Düring*, 233.
Association des teinturiers et apprêteurs de Leeds et District, 112.
— Des teinturiers de Bradford, 112.
Azoïques. Couleurs appliquées au bistre de manganèse, par MM. *Félix Binder* et *Charles Zundel*, 182.
Azonium (Sur les dérivés chlorés des colorants), par MM. *F. Kehrmann* et *W. Hiby*, 178.
Bacille polychrome et actinomyces mordoré, par M. le Dr *J. Thiry*. — Bibliographie, 256.
Benzène azo-β-naphtyl auramime, par MM. *R. Mölhau* et *K. P. Graelert*, 302.
Biphényle (Dérivés du), par MM. *St. v. Niementowski*, 302.
Blanchiment (Notes sur le), par M. *G. Saget*, 43.
— (Notes sur le), 207.
— des fibres végétales, par M. *E. Tassel*, 7.
— des fibres végétales, par M. *E. Tassel*, 74.
— de la laine (Les avantages du peroxyde dans le), 265.
Brevets. — *Anglais :* 19, 58, 89, 145, 207, 238, 252, 303. — *Français :* 21, 60, 90, 111, 120, 154, 183, 255, 271, 308.
Brevets (Statistique des), 112.
Carboxonium et carbothionium (sur les sels de), par M. *Werner*, 302.
Carbures benzéniques (Sur l'oxydation des), au moyen de l'oxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, par M. *H. Fournier*, 302.
Cellulose (Constitution cétonique de la), par MM. *C.-F. Cross* et *E.-J. Bevan*, 72.
Cellulose. Researches on, par MM. *Cross* et *Bevan*, (bibliographie), 288.
Charge de la soie (Procédé pour reconnaître la), par M. *Aug. Romann*, 268 ; — par M. *Persoz*, 269 (Voy. aussi *Soie*).
Chimie des couleurs organiques artificielles (Progrès réalisés dans le domaine de la), par M. le Dr *A. Buntrock*, 131.
Chimie physique (Leçons de , professées à l'Université de Berlin, par M. *Vant'Hoff*, 112.
Colorants oxyazoïques sulfonés (Études sur les), et leurs sels, par M. *P. Sisley*, 261.
— **bruns** développés sur fibre, 237.
— Synthèse d'un — dérivé de l'hexaméthyltriaminodiphénylènephénylméthane, par M. *A. Haller* et *A. Guyot*, 196.
— (Sur des dérivés du **1. 4.** benzopyranol, substance mère d'une nouvelle classe de), par MM. *C. Bulow* et *H. Wagner*, 230.
Coton (Affaiblissement du), par le persulfate d'ammoniaque sous l'influence du vaporisage, par M. *Albert Scheurer*, 235.
Couleurs soufrées (Sur l'analyse des), par M. *Alexandre Meyenberg*, 109.
— à la glace sur laine et sur soie, par M. *Frédéric Reisz*, 119.
— **organiques artificielles** (Progrès réalisés dans le domaine de la chimie des), par M. *A. Buntrock*, 113.
— **nitrosées** produites directement sur la fibre, par M. *Léon Lefèvre*, 12.
Cumaranone (Cétocumaranone) (Synthèse de la-), et de ses homologues à partir des acides phényloxyacétiques, par MM. *R. Stœrmer* et *F. Bartsch*, 16.
Cyanstilbène (Sur quelques bases diamines isomères dérivées du **7**), par M. *Martin Freund*, 265.
Dioxyfluorescéine (Sur la), par M. *C. Liebermann*, 247.
Diphénylcarbazide (Sur des matières colorantes violettes chromées dérivées de la), par M. *P. Cazeneuve*, 301.
Diphénylènephénylméthane (Synthèse de l'hexaméthyltriamino-), et du colorant qui en dérive, par MM. *A. Haller* et *A. Guyot*, 301.
Douane aux États-Unis (Décision de la), 112.
Eau oxygénée commerciale (Sur l'analyse de), par M. *P. Sisley*, 209.
Échos et nouvelles, 31, 64, 112, 128, 283.
Enlevages (Les) dans l'impression, 251, 268. — par réduction au moyen de la soude caustique et de la dextrine, par M. *Paul Wilhelm*, 234. — (Rapport sur ces), par M. *H. Grosheintz*, 234. — (Les) sur bleu indigo, 267.
Errata, 96, 208, 256, 288.
Étain (Voy. *Soie*).
Eupittone (Sur les dérivés de l'), par M. *C. Liebermann* et *F. Wiedermann*, 142. — et pittakal, par M. *C. Liebermann*, 141.
Exposition des arts appliqués à la décoration des tissus, à Rouen, par MM. *Depierre* et *Dubosc*, 289.
Exposition universelle de 1900 (Numéro spécial consacré à l'), 1, 33, 96, 112, 128. — Distinctions honorifiques, 32. — (Les produits chimiques, le blanchiment, la teinture et l'impression à l'), 192. — (Notice sur la teinture et l'impression à l'), par M. *Ed. Justin-Mueller*, 140.
Farberei der Spinnfasern (Handbuch der) (Bibliographie), par MM. le Dr *Richard Lœwenthal* et *Maurice Prud'homme*, 127.
Filés de coton. Accroissement de la production de la ville de Fall-River Mass. U. S. A., 111.
Flavone (Trioxy) **1. 3. 3'**, par M. *St. v. Kostanecki* et *I. Stenermann*, 85.
Fluorescéine (Les dérivés nitrés de la). Contribution à l'étude des substances fluorescentes, par MM. *J.-T. Hewitt* et *B.-W. Perkins*, 16.
Fluorindine (Contribution à l'étude de la), par M. *F. Kehrmann* et *B. Guggenheim*, 178.
Formaldéhyde (Son emploi dans l'impression du calicot), par M. *W.-E. Kay*, 19.
Fortschritte der Theerfarben fabrication und verwandter industriezweige (Bibliographie), par M. *Friedländer*, 288.
Gélatine (Substitution de la) à l'albumine pour fixer les pigments insolubles et les couleurs d'aniline sans mordants, par MM. *Félix Binder* et *Charles Sunder*, 266. — Rapport sur ce travail, par M. *L. Baumann*, 266.

Digitized by Google

Génistéine II (Sur la), par MM. *A.-G. Perkin* et *L.-H. Horsfall*, 17.
Gerhardt (Charles). Sa vie, son œuvre, sa correspondance. Document d'histoire de la chimie, par MM. Édouard Grimaux et Charles Gerhardt, par M. *Léon Lefévre*, 62.
Gravure pour rouleaux d'impression (Note sur un nouveau système de), par photographie avec écran, par M. *Jos. Depierre*, 257.
Hydrates de carbone (Action de l'acide bromhydrique sur les), par MM. *H.-J. Fenton* et *Mildred Gostling*, 85.
Impression des tissus (Essais concernant l') par MM. *E.-C. Kayser*, 250. — (Progrès récents dans l'), par MM. *A. Sansone* et *L. Caberti*, 198, 215, 241.
Industrie chimique en Allemagne, 32.
Indandione (Sur quelques dérivés de l'), par MM. *E. Noelting* et *H. Blum*, 213.
Indican (Études récentes sur l'), par M. *Ed. Schunck*, 108.
Indigo, 303. — (Régénération de l'), 182. — (La question de l'), par M. *A. Haller*, 165. — En Allemagne, 89. — Naturel, 303. — (Analyses d'échantillons renfermant de notables quantités de rouge d'), par MM. *W.-M. Gardner* et *J. Denton*, 303. — (L'industrie de l'), par M. *Christopher Rawson*, 109. — (Le commerce de l') en 1900-1901, 303. — (Formation au moyen de la diphényldicétopipérazine), par MM. *Kuhara* et *Chikashigé*, 16. — Artificiel en France, 303. — Synthétique et naturel (L'), 31, 65. — (Fonction des alcalis dans la teinture de l'), par MM. *A. Binz* et *F. Rung*, 17. — (Teneur moyenne en indigotine des indigos mis en vente dans le rayon de Moscou), 3. — (La récolte de l') dans les Indes, 112. — Blanc cristallisé (Préparation de l'), par MM. *A. Bing* et *F. Rung*, 263. — (Sur la grandeur moléculaire du bleu et rouge d'), par M. *Wilhelm Vaubel*, 249. — Synthétique (Historique du développement de la fabrication de l'), par M. *H. Brunck*, 65.
Indoxyle (Sur les dérivés acyles de l'acide indoxylique et), par MM. *D. Vorlander* et *B. Drescher*, 232.
Indulines (Sur des nitro et aminoflav-), par MM. *F. Kehrmann* et *J. Eichler*, 177.
Isatine, par MM. *L. Marchlewski* et *L.-G. Radcliffe*, 178. — (Contribution à son étude et à celle de ses dérivés), par M. *L. Marchlewski* et *I. Sosnowski*, 248.
Isorosinduline (Voy. *Rosinduline*).
Jurisprudence, 32, 96.
Khaki (Production de nuances), 17.
Lactique (Acide). Son application au noir d'aniline, par MM. *Albert Scheurer* et *Aimé Schœllkopf*, 144. — Son application au noir d'aniline, par M. *Goldobsky*, 182.
Laine (Voy. aussi *Teinture au nitrosulfure*, 97). — Blanchiment au peroxyde, 265.
Lumière perfectionnée pour assortir les couleurs, par MM. *A. Dufton* et *W.-M. Gardner*, 107.
Lustre sur les tissus textiles. Jugement sur les brevets Schreiner, 96.
Lutéoline (Sur la), par MM. *A.-G. Perkin* et *L.-H. Horsfall*, 16. — (Synthèse de la), par M. le Dr *Kostanecki*, 101. — Rapport sur cette synthèse, par MM. *Nœlting* et *Fereyss*, 103.
Matières colorantes basiques (Application de la précipitation des) par les colorants acides à l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes, par M. *Alphonse Seyewetz*, 44. — (Sur les combinaisons des acides avec les), par M. *A. Seyewetz*, 64. (Voy. aux *Couleurs*.) — (Sur de nouvelles), par MM. *E. Grimaux* et *L. Lefévre*, 40.
Matières colorantes organiques (Chimie des), par M. *R. Nietzki* (Bibliographie), 128.
Mercerisage (Notes sur le), 207. — (La réfrigération est-elle nécessaire dans le) — du coton ? par M. *L. Lefévre*, 258. — Machine pour merceriser le fil en écheveaux, 83.
Méthylènerésorcine (La) comme mordant pour les colorants basiques, par M. *A. Newjadomsky*, 265.
Mi-laine (Bleu solide sur), par M. *H.-J. Bley*, 251.
Mordants oxygénés (La teinture avec des), par M. *C. Liebermann*, 129.
Mordant nouveau pour colorants basiques, par M. *Camille Favre*, 180. — Rapport sur ce brevet, par M. *Henry Bourry*, 181.
Naphtophénazine (α-β) (De l'action de la **2-3**. dibrome-α-naphtoquinone sur l'ortho, le méta et la paraphénylène-diamine, et sur quelques nouveaux dérivés de l'), par M. *S. Lindehbaum*, 142.
Nécrologie, 96.
Nitroaminodiphénylamines (Sur deux nouvelles), par MM. *F. Kehrmann* et *C. Steiner*, 264.
Nitrosulfure de fer (Teinture de la laine en noir au moyen du), par M. *Maurice Prud'homme*, 97.
Noir acétylène (Note sur le), par M. *Joseph Dépierre*, 237.
Noir d'aniline. Procédé de Prud'homme, 182 (Voy. aussi *Aniline*).
Noir immédiat (Cuve au) et au noir immédiat et indigo, par MM. *A. Smirnoff* et *B.-A. Rosenthal*, 120.
Noirs au sulfure (Les), par M. *A.-E. Sunderland*, 85.
Noirs directs et campêche sur le coton brut, par M. *V.-S. Quiz*, 17.
Noirs solides directs (Nouveau procédé pour la teinture des), sur le coton, par M. *Green*, 88 (Voy. aussi *Nitrosulfure*).
Nouvelles couleurs, 52, 84, 104, 117, 139, 172, 205, 226, 246.
Organischem farbstoffe (Chemie des), par M. *de R. Nietzki* (Bibliographie), par M. *Léon Lefévre*, 128.
Oxycellulose en impression, par M. *C. Kurz*, 299.
Oxyde de diméthylaniline (Nouvelles observations relatives à l'), par MM. *Eug. Bamberger* et *P. Leyden*, 85.
Oxyhydroquinone (Diverses publications sur l'), par MM. *J. Thiele*, *C. Jaeger*, *W. Feuerstein* et *M. Dutoit*, 264.
Permanganate de potasse (Sur l'emploi du), en teinture, par M. *G. Saget*, 98.
Phénol synthétique, 32.
Phénylglycine-o.-carboniques (Sur les éthers des acides alcoylés), par MM. *D. Vorlander* et *W. Mensel*, 14.
Phosphates alcalins (Action des), sur les mordants de chrome, par MM. *Félix Binder* et *Ch. Zundel*, 266. — Rapport sur le travail, par M. *Camille Schœn*, 267.
Plumes (Teinture en noir des), par M. *B. Sellik*, 120.
Praktisches handbuch des zeugdruks heraugeben, par M. *Ed. Lauber* (Bibliographie), 288.
Prussiate rouge (Réactions du), et des chlorates solubles sur les sels de chrome, par M. *G. Saget*, 260.
Réserve gros bleu d'alizarine sous rouge de paranitraniline, par M. *Marius Richard*, 143.
— sous rouge de paranitraline, par M. *Marius Richard*, 144, 161. — Rapport sur ce travail par M. *Louis Baumon*, 144.
Rhamnazine et rhamnétine, par MM. *A.-G. Perkin* et *J.-R. Allison*, 16.
Rongeant pour les benzorouges, 250.
Rosinduline (Sur les 14e et 15e isomères de la), par MM. *F. Kehrmann*, *Ott* et *Muesch*, 265.
— (Sur le 12e isomère de la), et sur la **5**-acétamino-β-naphtoquinone, par MM. *F. Kehrmann*, *G. Steiner* et *A. Denk*, 14.
— (Sur le 13e isomère de la), par MM. *F. Kehrmann* et *M. Silberstein*, 15.
— (Contribution à l'étude de la réaction de l'iso), par M. *Otto Fischer*, 142.
— No 8 (Sur la constitution de l'iso), et sur quelques dérivés du trinitro-α-naphtol $OH : NH^2 : NO^2 : NO^2 =$ **1 : 2 : 4 : 8**, par MM. *F. Kehrmann* et *E. Misslin*, 232.
Rouge en Chine, 88.
Science (la) base des progrès pratiques réalisés au cours du XIXe siècle, par M. *Maurice Lévy*, 34.
Silicium (Nouveaux composés du), par M. *Charles S. Bradley*, 18.
Sociétés industrielles. Comités de Chimie, *Mulhouse*, 12, 52, 105, 117, 176, 206, 227, 269. — *Rouen*, 54, 106, 174, 229, 271. — Congrès des —, par M. *Léon Lefévre*, 160, 239.
Soie (Dégommage et blanchiment de la), par M. *G. Alexander*, 18. — Procédé pour reconnaître par voie humide la charge à l'action dans une soie, par M. *Persoz*, 269.

Digitized by Google

Soie artificielle, 89. — (Teintures des), par MM. *Meister*, *Lucius* et *Bruning*, 182.
Soierie, 88.
Teinture de la laine (Recherches sur la), par M. *Jules Brandt*, 2.
Tétrazotolylsulfite de sodium (Sur la combinaison non colorante du), avec la β-naphtylamine éther et sa transformation en matière colorante, par MM. *A. Seyewetz* et *Blanc*, 203.
Thionine (Sur les matières colorantes du groupe de la), par MM. *F. Kehrmann* et *W. Schaposchnikoff*, 15.
Tissus de coton (Sur le degré de précision des mesures dynamométriques appliquées aux), par M. *Albert Scheurer*, 235.
Triphénylcarbinols (Notice sur l'éthérification par les alcools des), par M. *Otto Fischer*, 58.
Triphénylméthane (Sur des dérivés du), par M. *E. Grimaux*, 41.
— (Matières Colorantes roses dérivées du), par M. *E. Grimaux*, 41.
— (Sur des Matières Colorantes bleues dérivées du), par M. *E. Grimaux*, 41.
Vert conversion au phosphate de chrome sur fond mode au chromate de chrome, par M. *Albert Scheurer*. 236. — Rapport sur ce travail par M. *Alphonse Wehrlin*, 236.
Xanthogénique (Note sur l'acide — de cellulose, par MM. *C.-F. Cross* et *E.-J. Bevan*. 210.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Alexander (G.). Dégommage et blanchiment de la soie, 18.
Allison (J.-R.) (Voy. Perkin).
Bamberger (Eug.) et **Lyden**. Nouvelles observations relatives à l'oxyde de diméthylaniline, 85.
Bartsch (F.) (Voy. Stœrmer).
Baumann (Lucien). Rapport sur les réserves solides sous rouge de paranitraniline, de Marius Richard, 144. — Rapport sur le travail de MM. Binder et Sunder, 266.
Bevan (E.-J.) (Voy. Cross).
Binder (Félix) et **Sunder** (Charles). Substitution de la gélatine à l'albumine pour fixer les pigments insolubles et les couleurs d'aniline sans mordants, 266.
Binder (F.) et **Zundel** (Ch.). Action des phosphates alcalins sur les mordants de chrome, 266. — Couleurs azoïques appliquées au bistre de manganèse, 182.
Bing (A.) et **Rung** (F.). Fonction des alcalis dans la teinture de l'indigo, 17. — Préparation de l'indigo blanc cristallisé, 263.
Blanc (Voy. Seyewetz).
Bley (H.-J.). Bleu solide sur mi-laine, 251.
Blum (H.) (Voy. Noelting).
Bornstein (E.). Aniline et noir d'aniline, 230.
Bourry (Henry). Rapport sur la note de M. Camille Favre sur un nouveau mordant pour colorants basiques, 181.
Bradley (Charles S.). Nouveaux composés du silicium, 18.
Brandt (Jules). Recherches sur la théorie de la teinture de la laine, 2.
Brunck (H.). Historique du développement de la fabrication de l'indigo synthétique, 65.
Bulow (C.) et **Wagner** (H.). Sur des dérivés du **1.4.** benzopyranol, substance mère d'une nouvelle classe de colorants, 230.
Buntrock (A.). Le développement nouveau de la chimie des matières colorantes à base d'anthraquinone, 193. — Progrès réalisés dans le domaine de la chimie des couleurs organiques artificielles, 131, 113, 163. — Sur les couleurs d'alizarine, 99.
Caberti (Dr L.). (Voy. Sansone).
Cazeneuve (P.). Sur des mat. color. violettes chromées dérivées de la diphénylcarbazoïde, 301.
Chikashigé (Voy. Kuhara).
Cross (C.-F.) et **Bevan** (E.-J.). La constitution cétonique de la cellulose, 72. — Note sur l'acide xanthogénique de cellulose, 210. — Researches on cellulose (bibliographie), 288.
Denk (A.) (Voy. Kehrmann).
Denton (J.) (Voy. Gardner).
Dépierre (Joseph). Note sur le noir acétylène, 237. — Note sur un nouveau système de gravure pour rouleaux d'impression, par photographie avec écran, 257.
— et **Dubosc**. L'exposition des arts appliqués à la décoration des tissus, à Rouen, 289.
Dreseher (B.) (Voy. Vorlander).
Dufton (A.) et **Gardner**. Lumière perfectionnée pour assortir les couleurs, 107.
Durand (Louis). Notice nécrologique, 96.
Düring (F.). Antimonine, 233.
Dutoit (M.). (Voy. W. Feuerstein).
Eichler (J.) (Voy. F. Kehrmann).
Favre (Camille). Nouveau mordant pour colorants basiques, 180.
Fenton (H.-J.) et **Mildred-Gossling**. Action de l'acide bromhydrique sur les hydrates de carbone, 85.
Feuerstein et **Dutoit** (M.). Oxyhydroquinone, 264.
Fischer (Otto). Note sur l'éthérification des triphénylcarbinols par les alcools, 58. — Contribution à l'étude de la réaction de l'isorosinduline, 142.
Fournier (H.). Sur l'oxydation des carbures benzéniques au moyen de l'oxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, 302.
Freund (Martin). Sur quelques bases diamines isomères dérivées du **7**-cyanstilbène, 265.
Freyss (G.) (Voy. E. Noelting).
Friedländer (P.). Fortschritte der theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezwege (bibliographie), 288.
Gardner (W.-M.) et **Denton** (J.). Analyse d'échantillons renfermant de notables quantités de rouge d'indigo, 303. — (Voy. Dufton).
Goldobskey. Acide lactique, 182.
Green. Nouveau procédé pour la teinture de noirs solides directs sur le coton, 88.
Grimaux (E.) et **Lefèvre** (Léon). Sur de nouvelles matières colorantes, 40.
Grimaux (E.). Sur les dérivés du triphénylméthane, 41. — Sur des matières colorantes roses dérivées de triphénylméthane, 41. — Sur des matières colorantes bleues dérivées du triphénylméthane, 41. — Sur des matières colorantes dérivées des méta-amino-phénol-éthers dialkylés, 42. — Préparation des méta-aminophénols alkylés et préparation de matières colorantes, 42.
Grosheintz (H.). Rapport sur « Enlevages par réduction au moyen de la soude caustique et de la dextrine, de M. Paul Wilhelm, 234.
Guggenheim (B.) (Voy. Kehrmann).
Guyot (A.) (Voy. Haller).
Haller (A.). La question de l'indigo, 165.
— et **Guyot** (A.). Synthèse d'un colorant dérivé de l'hexaméthyltriaminodiphénylènephénylméthane, 196. — Synthèse de l'hexaméthyltriaminodiphénylènephénylméthène, et du colorant qui en dérive, 301.
Heinze (Voy. Möhlau).
Hewitt (J.-T.) et **Perkins**. Contribution à l'étude des substances fluorescentes, 16.
Hiby (W.) (Voy. Kehrmann).
Horsfall (L.-H.) (Voy. Perkin).
Jaeger (C.) (Voy. J. Thiele).
Kay (W.-E.). Formaldéhyde, son emploi dans l'impression du coton, 19.
Kayser (E.-C.). Essais concernant l'impression des tissus, 250.
Kehrmann (F.), **Steiner** et **Denk**. Sur le 12e isomère de la rosinduline et sur la **5**-acétamino-β-naphtoquinone, 14.
— et **Schaposchnikoff**. Sur les matières colorantes du groupe de la thionine, 15.
— et **Silberstein**. Sur le 13e isomère de la rosinduline, 15.

Digitized by Google

Kehrmann (F.) et **Eichler** (J.). Sur des nitro et amino-flavindulines, 177.
— et **Hiby** (W.). Sur les dérivés chlorés des colorants azonium, 178.
— et **Guggenheim** (B.). Contribution à l'étude de la fluorindine, 178.
— et **Misslin** (E.). Sur la constitution de l'isorosinduline n° 8, et sur quelques dérivés du trinitro-α-naphtol, OH : NH^2 : NO^2 : NO^2 = **1 : 2 : 4 : 8**, 232.
— et **Steiner** (C.). Sur deux nouvelles nitroaminodiphénylamines, 264.
— **Ott** et **Muesch**. Sur les 14e et 15e isomères de la rosinduline, 265.
Kœchlin (Émile). Nécrologie, 26.
Kostanecki (St.-V.). Synthèse de la lutéoline, 101.
— et **Stenermann**. Trioxyflavone **1.3.3'**, 85.
Kuhara et **Chikashigé**. Formation de l'indigo au moyen de la diphényldicétopipérazine, 16.
Kurz. L'oxycellulose en impression, 299.
Lauber (Ed.). Praktisches Handbuch des Zeugdrucks Herausgeben (bibliographie), 288.
Lefèvre (Léon). Couleurs nitrosées produites directement sur la fibre, 12. — (Voy. E. Grimaux.). — Charles Gerhardt. Sa vie, son œuvre, sa correspondance, 62. — Chemie des organischem Farbstoffe (bibliographie), 128. — Congrès des Sociétés industrielles, techniques et savantes, 239. — La réfrigération est-elle nécessaire dans le mercerisage du coton, 258.
Lévy (Maurice). La science base des progrès pratiques réalisés au cours du XIXe siècle, 34.
Leyden (P.) (Voy. Eug. Bamberger).
Liebermann (C.). La teinture avec des mordants oxygénés, 129. — Eupittone et Pittakal, 141.
— et **Wiedermann** (F.). Sur les dérivés de l'eupittone, 142. — Sur la dioxyfluorescéine, 247.
Lindenbaum (S.). De l'action de la **2. 3** dibromo-α-naphtoquinone sur l'ortho, le méta et la paraphénylènediamine, et sur quelques nouveaux dérivés de l'α-β-naphtophénazine, 142.
Marchlewski (L.). et **Radcliffe** (L.-G). Contribution à l'étude de l'isatine, 178.
— et **Sosnowski** (J.). Isatine ; contribution à son étude et à celle de ses dérivés, 248.
Mensel (W.). (Voy. Vorlander.)
Meyenberg (Alexandre). Sur l'analyse des couleurs soufrées, 109.
Meister, Lucius et **Brüning**. Teinture des soies artificielles, 182.
Mildred-Gostling (Voy. Fenton.)
Misslin (E.). (Voy. F. Kehrmann.)
Möhlau (R.) et **Heinze** (M.). Sur la caractéristique des composés aminoazoïques, 142.
— et **Graelert**. Benzènazo β-naphtyl auramine, 302.
Mueller (Ed. Justin). Notice sur la teinture et l'impression à l'Exposition Universelle de Paris en 1900, 140.
Muesch (Voy. Kehrmann.)
Mumme (E.). (Voy. Vorlander.)
Niementowski (St. v.). Dérivés du biphényle, 302.
Nœlting (T.) et **Freyss**. Rapport sur la synthèse de la lutéoline, 103.
— et **Blum** (H.). Sur quelques dérivés de l'indandione, 213.
Newjadomsky (A.). La mythylènerésorcine comme mordant pour les colorants basiques, 265.
Ochs-Kœchlin. Nécrologie, 96.
Ott (Voy. Kehrmann.)
Perkin (A.-G.) Sur la lutéoline, 16.
— et **Horsfall**. Sur la génistéine II, 17.
— et **Allison**. Rhamnazine et rhamnétine, 16.
Perkins (B.-W). (Voy Hewitt.)
Persoz. Procédé pour reconnaître par voie humide la charge à l'étain dans une soie, 269.
Prud'homme (Maurice). Teinture de la laine en noir au moyen du nitrosulfure de fer, 97. — Handbuch der Farberei der Spinnfasern. Bibliographie, 127.
Quiz (V.-S.). Noirs directs et campêche sur le coton brut, 17.
Radcliffe (L.-G.). (Voy. Marchlewski.)
Rawson Christopher. L'industrie de l'indigo, 109.
Reisz (Frédéric). Couleurs à la glace sur laine et sur soie, 119.
Richard (Marius). Réserve gros bleu d'alizarine sous rouge de paranitraniline, 143. — Réserves solides sous rouge de paranitraniline, 144. — Réserves sous rouge de paranitraniline, 161.
Romann (A.). Procédé pour reconnaître la charge de la soie, 268.
Ronsenthal (B.-A.). (Voy. Smirnoff.)
Rung (F.). (Voy. Binz.)
Sabatier (P.) et **Senderens** (J.-R.). Nouvelle méthode de préparation de l'aniline et des alcalis analogues, 302.
Saget (G.). Notes sur le blanchiment, 43. — Sur l'emploi du permanganate de potasse en teinture, 98. — Réactions de prussiate rouge et des chlorates solubles sur les sels de chrome, 260.
Sansone (A.) et **Caberti** (L.). Progrès récents dans l'impression des tissus, 198, 215 et 241.
Schaposchnikoff (W.). (Voy. Kehrmann.)
Scheurer (Albert). Affaiblissement du coton par le persulfate d'ammoniaque sous l'influence du vaporisage, 235. — Sur le degré de précision des mesures dynamométriques appliquées aux tissus de coton, 235. — Vert conversion au phosphate de chrome sur fond mode au chromate de chrome, 236.
— et **Schoellkopf** (Aimé). Acide lactique. Son application au noir d'aniline, 144.
Schœnn (C.). Rapport sur le travail de MM. Binder et Zundel sur les phosphates alcalins, 267.
Schunck (Ed.). Études récentes sur l'indican, 108.
Senderens (J.-R.). (Voy. Sabatier.)
Setlik (B.). Teinture en noir des plumes, 120.
Seyewetz (Alphonse). Application de la précipitation des matières colorantes basiques par les colorants acides à l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes, 44. — Sur les combinaisons des matières colorantes acides avec les matières colorantes basiques, 64.
— et **Blanc**. Sur la combinaison non colorante du tétrazotolylsulfite de sodium avec la β-naphtylamine éther et sa transformation en matière colorante, 203.
Silberstein. (Voy. Kehrmann).
Sisley (P.). Études sur les colorants oxyazoïques sulfonés et leurs sels, 261. — Sur l'analyse de l'eau oxygénée commerciale, 209.
Smirnoff (A.) et **Rosenthal** (B.-A.). Cuve au noir immédiat et au noir immédiat et indigo, 120.
Sosnowski. (Voy. L. Marchlewski).
Steiner G.). (Voy. Kehrmann).
Stenermann (J.). (Voy. Kostanecki).
Stœrmer (R.) et **Bartsch**. Synthèse de la cumaranone (cétocumaranone) et de ses homologues à partir des acides phényloxyacétiques, 16.
Sunder (Charles). (Voy. Binder.)
Sunderland (A.-E.). Les noirs au sulfure, 85.
Tassel (E.). Sur le blanchiment des fibres végétales, 7 et 74.
Thiele (J.) et **Jaeger** (C.). Oxyhydroquinone, 264.
Thiry (D.-J.). Bacille polychrome et actinomyces mordoré, 256.
Vant'Hoff. Leçons de chimie physique professées à l'Université de Berlin. Bibliographie, 112.
Vaubel (W.). Sur la grandeur moléculaire du bleu et rouge d'indigo, 249.
Vorlander (D.) et **Mumme**. Sur l'acide anildiacét-*o*.-carbonique, 14.
— et **Mensel**. Sur les éthers des acides alcoylés, phénylglycine-*o*.-carboniques, 14.
— et **Drescher** (B.). Sur les dérivés acyles de l'acide indoxylique et indoxyle, 232.
Wagner (H.). (Voy. C. Bulow.)
Wehrlin (Alphonse). Rapport sur le vert conversion de M. Albert Scheurer, 236.
Werner. Sur les sels de carboxonium et carbothionium, 302.
Wiedermann (F.). (Voy. Liebermann.)
Wilhelm (Paul). Enlevages par réduction au moyen de la soude caustique et de la dextrine, 254.
Zundel (Ch.). (Voy. Binder.)

Digitized by Google

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS
dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Alizarine bleu ciel B [*By.*], *éch. nos 25 et 26*..... 104
Benzo bruns RC et D3G extra [*By.*]..... 227
— **écarlate solide 8BS** [*By.*]. 262
— **bleu solide BN** [*By.*], *éch. n° 31*..... 104
— **rouge solide L** [*By.*]..... 227
Bleu d'alizarine SNGG extra [*B.*]..... 227
— **direct pyrogène**, *éch. n° 76*..... 226
— **pyrogène R**, *éch. n° 77*... 226
— **d'oxamine G** [*B.*]..... 105
— — **BG** [*B.*]..... 105
— **immédiat CR** [*C.*]..... 301
— **marine Victoria** [*By.*], *éch. n° 32.*
— **mélanogène D** [*M.*], *éch. nos 49 et 50*..... 172
— **naphtamine BE** [*K*], *éch. n° 97*..... 262
— — **GE** [*K.*], *éch. n° 98*..... 262
— **pour laine** [*K.*]..... 173
— — **brillant B extra et bleu pour laine SR extra** [*By*]. 262
— **péri pour laine B** [*C.*], *éch. nos 23 et 24*..... 85, 105
Bordeaux métachrome B [*A.*], *éch. nos 34 et 35*..... 117
Brun anthracène acide V [*C.*]. 104
— **diaminéral G** [*M. Ly.*], *éch. nos 57 et 58*..... 205
— **éclipse** [*Geigy*], *éch. n° 108.* 263
— — **olive**, *éch. n° 109*..... 263
— — **G et B** [*G.*], *éch. nos 51 et 54*..... 172
Bronze éclipse..... 263
Brun métachrome B [*A.*], *éch. nos 36, 37, 38, 39 et 40*.... 117
— **nitrazol-diamine T** [*C.*].. 105
— **pyrogène 5G**, *éch. nos 65 et 67*..... 226
— — **M**, *éch. nos 66 et 68.*
— — **G**, *éch. n° 69.*
— — **B**, *éch. n° 70.*
— — **D**, *éch. n° 71.*
— — **R**, *éch. n° 72.*
— **pyrogène N**, *éch. n° 88*... 226
— **sulfanile P** [*K.*], *éch. n° 100.* 263
Catéchine diamine 3G [*C.*], *éch. nos 91 et 92*..... 247
Coriphosphine O [*By.*], *éch. nos 27 et 28*..... 104
Couleurs khaki sur tissu coton [*M.*], *éch. nos 13 et 14.* 52
— **nitrosées**..... 12
Nitrosoéthyl-*o.*-toluidine et *m.*-amino-diméthyl-*p.*-toluidine, *éch. n° 1.*
Alpha-naphtylamine et nitroso-diéthyl-*m.*-amino-phénol, *éch. n° 4.*
Nitrosodiméthylaniline et *m.*-amino-diméthyl-*p.*-toluidine, *éch. n° 2.*
— et *m.*-diméthylamino-*p.*-crésol, *éch. n° 3.*
— et extrait de bois jaune, *éch. n° 5.*
— et *o.*-aminophénol, *éch. n° 6*
— et extrait de campêche, *éch. n° 7.*
— et diéthyle-*m.*-amino-phénol, *éch. n° 8.*
— **pyrogènes** [*Ind.*], *éch. nos 65 à 89*..... 226
Cyanines à l'acide B et R [*By.*]..... 262
Diazo-bleu indigo BR extra [*By.*]..... 172
Diazo-noir solide développé [*By.*], *éch. n° 44*..... 139, 172
Ecarlate brillant diamine S [*C.*], *éch. nos 89 et 90*..... 246
— **solide Columbia 4B** (3 %). 84
Fuchsine à l'acide solide G [*M.*]. *éch. n° 93*..... 247
Grenat d'alizarine à l'acide R [*M.*], *éch. n° 60*..... 205
Gris d'alizarine à l'acide G [*M.*], *éch. nos 94 et 95*..... 247
— **pyrogène R**, *éch. n° 73*.. 226
— — **G**, *éch. n° 74.*
— — **B**, *éch. n° 75.*
Héliotrope rhoduline B [*By.*], *éch. nos 29 et 30*..... 104
Indigo katiguène [*By.*]..... 300
— — **sur filé de coton**, *éch. n° 102.*
— — **sur fil de lin**, *éch. n° 103.*
— — **sur tissu de coton** *éch. n° 104.*
— — **sur toile de lin** *éch. n° 105.*
— — **au chrome 2R**, *éch. n° 106.*
— **végétal**, *éch. n° 107.*
Japonine dianile G [*M.*], *éch. nos 59 et 61*..... 205
Jaune métachrome R [*A*], *éch. n° 33*..... 117
— **pyrogène M**, *éch. nos 81, 83 et 85*..... 226
Laine mordancée avec bichromate de potassium et lactoline [*Bœ.*], *éch. n° 41*..... 139
— **mordancée avec bichromate et bitartrate de potassium** [*Bœ.*], *éch. n° 42*.... 139
Noir acide B [*A.*], *éch. n° 64.* 205
— **d'alizarine WR extra** [*B.*]. 227
Noir de Biebrich B et G [*K.*], *éch. nos 47 et 48.*
— **bleu d'alizarine à l'acide R** [*M.*], *éch. n° 96*..... 276
— **carbone B** [*K.*], *éch. nos 45 et 46.*
— **au chrome DG et D2G** [*K.*]..... 173
— — **à l'acide B et G** [*By.*]. 263
— **columbia 3B et 4B** [*A.*], *éch. nos 62 et 63*..... 205
— **pour coton 3B** [*B.*]..... 301
— **diamant FB** [*By.*]..... 172
— **immédiats NB et NG** [*C.*], *éch. nos 55 et 56*..... 173
— **d'oxamine A** [*B.*]..... 105
— **nouveaux brevetés F et B** [*K.*]..... 263
— **Pluton CR** [*By.*]..... 172
— **pyrogène B**, *éch. n° 78*... 226
— — **G**, *éch. n° 79*..... 226
— — **BD**, *éch. n° 80*..... 226
— **Thion BE** [*K.*], *éch. n° 101.* 263
Olive éclipse G [*G.*]..... 263
— **pyrogène N**, *éch. nos 82, 84 et 86*..... 226
Orangé toluylène R [*By.*].... 263
Rose direct G extra [*S.*], *éch. n° 9*..... 52
Rouge Palatin au chrome R [*B.*]..... 173
— **thiamine B, 4B et 8 B** [*S.*], *éch. nos 10 et 11*..... 52
— **sulfone brillant B** [*S.*], *éch. n° 12*..... 52
Tissu imprimé exposé par M. Besselièvre *éch. n° 110.*
Velours de coton imprimé avec envers colorié, *éch. n° 111.*
Verts domingo S, B et H [*L.*], *éch. nos 15 et 16*..... 52
— **katiguène 2B** [*By.*], *éch. n° 43*..... 139, 172
— **noir diamine N rongé,**
— **pyrogène B**, *éch. n° 87*... 226
rose irisamine G et jaune thioflavine T [*C.*], *éch. n° 19*..... 84
— — — **rougé blanc**, *éch. n° 20*..... 84
— **solide O pâte sur chrome et sur cuivre** [*M.*], *éch. n° 13.*
— — — **et jaune d'alizarine N sur chrome et sur cuivre** [*M.*], *éch. n° 14.*
Violet columbia R [*A.*], *éch. nos 17, 18 et 21*..... 84
— **palatin au chrome C** [*B.*]. 173
— **triazol B** [*O.*], *éch. n° 22*.. 84

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS
A. — Par numéros.

a. *Brevets anglais.*

E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.	
1899		8514	253	11314	21	13096	19	14032	20	14525	89
859	58	10936	20	12914	21	13250	21	14329	20	14528	20
6924	308	10943	20	12915	59	13522	21	14389	20	14919	21

Digitized by Google

E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.	
15064	21	25638	20	5123	89	10370	252	14889	304	21236	305
15159	20	25754	148	5367	21	10438	307	14892	253	21306	308
15208	20			5459	148	10703	252	14941	305	21467	308
15497	20	**1900**		5763	89	10800	307	15185	255	21468	308
15652	21	18	153	5981	252	10843	252	15343	150	21469	307
15866	90	156	307	6036	238	10844	238	15391	255	21557	304
15872	59	470	146	6053	238	10845	252	15414	307	21731	254
16159	20	509	150	6628	146	10981	253	15486	306	21970	148
16233	20	530	89	6831	308	11035	238	15519	304	23040	308
16647	20	793	153	6945	307	11040	238	15639	307	23250	308
16731	20	889	148	7074	147	11042	306	15759	306	23678	304
17346	20	890	148	7075	147	11042	307	15986	308	23687	238
17360	307	901	89	7076	147	11055	307	16247	255	23722	308
17642	307	1094	89	7080	253	11108	252	16253	303	23781	304
17676	307	1150	20	7199	253	11348	238	16254	304	23858	304
17872	307	1227	147	7214	150	11426	308	16371	304	23859	252
18755	21	1272	150	7261	238	11436	307	16565	253		
19365	20	1293	148	7291	238	11616	308	16566	254	**1901**	
20011	307	1387	86	7292	148	11647	19	16628	89	279	308
20092	150	1577	153	7332	238	11663	252	16716	308	526	252
20279	19	1736	151	7333	238	11676	238	16921	253	1366	305
21090	59	1760	147	7388	306	11749	252	16989	304	2009	239
21192	152	1761	147	7477	238	11751	253	16998	255	2558	305
21556	20	1763	252	7560	252	11847	252	17034	304	2679	308
22095	152	1820	147	7692	238	11912	253	17193	307	2899	253
22292	208	1977	150	7829	239	11922	254	17253	304	3062	308
22583	150	2070	307	8229	238	12180	253	17278	304	3582	304
22787	21	2157	150	8237	306	12510	307	17437	150	3861	305
22948	20	2195	147	8256	308	12517	254	17459	304	4077	305
23025	207	2360	307	8267	307	12763	307	17461	304	4326	304
23122	20	2531	148	8654	307	12804	254	17475	304	4507	304
23123	148	2683	147	8799	305	12819	254	17485	303	5047	252
23123	146	2689	148	8820	303	12872	19	17497	304	5168	255
23396	148	2699	150	8872	147	12899	254	17701	306	6591	305
23508	21	2772	147	8873	238	12976	307	17928	303	7686	306
23598	146	2784	147	8874	306	13131	305	17948	305	7719	304
23637	148	2917	308	9037	306	13207	20	18107	305	7839	308
23657	148	3188	305	9040	253	13542	146	18166	307	7999	304
23695	306	3208	147	9081	255	13664	147	18366	305	8072	304
23729	151	3288	149	9087	253	13688	308	18448	305	8230	304
24296	20	3615	147	9210	253	13744	308	18533	305	8995	304
24397	20	3673	147	9231	252	13906	305	18726	304	9398	253
24455	149	3984	21	9280	305	14021	303	18852	304	9589	308
24953	20	4115	149	9287	238	14213	305	18853	305	10277	254
24954	148	4125	306	9351	253	14220	254	18939	305	10332	253
25052	150	4175	146	9352	253	14229	149	19062	305	10833	254
25069	19	4272	252	9587	239	14413	305	19125	304	11359	305
25076	149	4534	149	9710	253	14414	305	19271	255	11419	304
25077	146	4677	147	9872	305	14462	305	19667	255	12985	304
25080	148	4792	145	10005	208	14518	305	19689	305	13403	304
25151	20	4858	150	10127	238	14725	254	19879	146	13694	304
25288	148	4994	20	10196	252	14754	89	20140	307	13745	304
25434	146	5040	147	10293	238	14830	254	20276	254	14836	255
25511	147	5075	252	10294	238	14836	255	20733	304		
25618	149	5122	89	10316	255	14879	254	20864	145		

b. *Brevets français.*

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
229683 ad.	183	277535 ad.	21	295947 ad.	24	297506 ad.	120	298819	122	301054 ad.	255
229683 ad.	272	280164 ad.	274	295947 ad.	284	297856 ad.	22	299238	27	301081 ad.	126
243315 ad.	90	286571 ad.	23	296094 ad.	22	298075 ad.	23	299512	29	301227	28
— ad.	122	286961 ad.	281	296993 ad.	120	298075 ad.	90	299776	27	301240	22
— ad.	155	288511 ad.	274	297367 ad.	22	298075 ad.	122	299847 ad.	191	301256	24
— ad.	274	292271 ad.	122	297367 ad.	22	298082	61	299856 ad.	22	301451	22
— ad.	275	292271 ad.	184	297367 ad.	121	298124	93	300074 ad.	286	301458	22
243316 ad.	274	292400 ad.	185	297367 ad.	155	298184	92	300275 ad.	123	301539	93
275798 ad.	23	292400 ad.	276	297367 ad.	272	298192	94	300594	29	301640	95
276512 ad.	127	293138 ad.	277	297369 ad.	91	298301	22	300668 ad.	187	301641	95
275526 ad.	96	293892 ad.	157	297483 ad.	185	298655 ad.	22	301054 ad.	124	301749	22

Digitized by Google

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
301782	30	303107	90	304846	125	306197	159	307607	191	309356	284
301791	91	303126	22	304884	121	306246	155	307631	183	309454	287
301791	111	303147	125	304981	121	306262	155	307719	273	309503	274
301793	183	303177	90	305009	126	306276	156	307740	183	309521	287
301797	31	303184	60	305031	121	306302	154	307740	273	309548	272
301799	158	303197	61	305064	123	306358	156	307768	186	309612	271
301799 ad.	158	303241	22	305138	155	306399	159	307800	283	309688	273
301826 ad.	276	303524 ad.	276	305139	159	306455	189	307912	184	309759	272
301870	24	303609	91	305168	123	306456	154	308000	273	309761	275
301870 ad.	158	303667	91	305168 ad.	157	306569	156	308033	274	309768	276
301871	26	303683	60	305172	157	306587	154	308117	279	309772	275
301916	21	303700	91	305233	123	306648	158	308124 ad.	287	309794	273
301975	27	303700 ad.	126	305237	159	306655	156	308129	283	309807	272
302030	25	303772	120	305258	122	306655 ad.	185	308138	277	309898	277
302080	123	303812	60	305261	123	306662	155	308238	187	309924	271
302165	29	309323	111	305307	156	306672	156	308372	272	309962	272
302169	24	304030	126	305491	121	306688	158	308372 ad.	272	309963	272
302263	62	304117	111	305494	122	306724	279	308386	287	309981 ad.	277
302338	27	304228	126	305518	123	306826	278	308506	272	310145	273
302420	21	304346	120	305648	155	306837	191	308544	255	310329	275
302440	21	304418	122	305662	159	306844	286	308557	185	310410	273
302467	30	304419 ad.	123	305696	183	306852	187	308558	273	310478	272
302472	26	304434	111	305739	189	306876	185	308564	186	310508	273
302472 ad.	285	304440	122	305800	155	306980	190	308580	191	310559	276
302482	61	304441	124	305831	155	306984	183	308581	283	310585	271
302499	23	304453	126	305861	157	306989	185	308661	274	310597	274
302587	22	304481	183	305909	155	307041	186	308669	276	310713	277
302587	22	304491	122	305926	155	307087	185	308715	308	310774	286
302615	281	304499	123	305967	156	307104	184	308735	276	310778	286
302725	23	304507	123	305971	282	307108	275	308829	276	310809	277
302854	21	304531	126	306071	154	307130	281	308849	281	310880	276
302877	23	304694	121	306077	159	307130 ad.	281	308890	277	310926	376
302878	60	304695	111	306082	186	307143	191	308968	274	310942	272
302878 ad.	121	304721	121	306137	158	307186	183	309070	308	311103	277
302887	93	304723	120	306137 ad.	191	307205	275	309104	274	311190	277
302905	21	304736	121	306146	155	307255	186	309121	284	311305	276
302993	28	304749	111	306164	187	307424	272	309184	287	311339	274
302998	21	304754	126	306167	155	307467	272	309244	279	311357	277
303056	124	304784	121	306176	282	307554	184	309281	308		
303074	21	304820	111	306178	156	307573	273	309322	276		

B. — Par noms d'auteurs.

Actien Gesellschaft.
B. F. 280164 add. 274
301240 22
301451 22
301793 183
302905 21
304419 add. 123
304499 123
304784 121
305031 121
305967 156
306178 156
306262 155
306876 185
307255 186
307719 273
309104 274
310410 273
310508 273
E. P. 1820 00 147
2531 148
5123 89
7074 147
7075 147
7076 147
E. P. 7332 238
7333 238
7477 238
8874 306
10294 238
10843 252
10844 238
11042 306
11042 307
11922 254
14213 305
18107 305
18166 307
19667 255
5122 01 89
Act. Gesell. theer. ind.
B. F. 309807 272
E. P. 5047 01 252
7719 304
Alexandre.
B. F. 310778 286
Allers.
B. F. 306672 156
Aloy (L.).
E. P. 11359 01 305
Ampère, Electro Chemical C°.
E. P. 14754 00 89
Andernacher-Textilwerk.
B. F. 306197 159
Arundel et Higginson.
E. P. 9280 00 305
Aubry (Paul).
E. P. 305739 189
Atmospheric products C°.
E. P. 8230 01 304
Audoin (P.).
E. P. 7080 00 253
Aykroyd et Graham.
E. P. 23025 99 207
Badische.
B. F. 286961 add. 281
287511 add. 274
292271 add. 184
292271 add. 122
B. F. 293138 add. 277
297369 add. 91
298819 122
301791 111
302877 23
302878 60
302878 add. 121
303074 21
303184 60
303241 22
304491 122
304736 121
304820 111
305064 123
305138 155
305831 155
305909 155
306071 154
306137 158
306137 add. 191
306246 155
306569 156
307104 184
307424 272
307554 184
B. F. 307573 273
307912 184
308000 273
308557 185
308558 273
308661 274
309503 274
309761 275
310880 276
311103 277
311190 277
311357 277
E. P. 21556 99 20
23122 20
23123 146
23123 148
23396 148
25080 148
25288 148
25511 147
889 00 148
890 148
901 89
1227 147
1387 89

Digitized by Google

E. P. 2689 148
2784 147
3288 149
4534 149
5040 147
5459 148
6053 238
9081 255
9287 238
10316 255
12517 254
12819 254
13664 147
14229 149
14830 254
15185 255
16565 253
16566 254
16921 253
16998 255
18366 305
18726 304
18852 304
19689 306

Barbe (E.).
E. P. 17497 01 304

Barbet.
E. P. 16159 99 20
16233 20

Bartelt (F.-L.).
E. P. 15759 00 306

Bary (G.-P.).
E. P. 9231 00 252

Baswitz (C.).
8267 00 307

Batten (E.).
E. P. 3984 00 21

Bayer (Voy. FARBEN FABRIKEN).

Bemberg.
B. F. 304441 124

Bente.
E. P. 8995 01 304

Beringer (E.).
F. P. 11108 00 252

Bernhein.
B. F. 306399 159

Bert (E.).
E. P. 11616 00 308

Bethmann.
B. F. 308544 255
E. P. 21236 00 305

Birtwistle (W.).
E. P. 10005 00 208

Blundstone.
E. P. 8820 00 303

Bonbon.
B. F. 301081 add. 126

Bœhringer et Sœhne.
B. F. 297856 add. 22
299856 add. 22
302587 22
302587 22
306167 155
306984 183
E. P. 4175 00 146
13542 146
19379 146
23687 238
E. P. 526 01 252
12985 304

Bæsweck.
E. P. 25077 99 146

Bonairta (J.).
11663 00 252

Borsari (E.).
E. P. 14919 99 21

Bourin et Aymeric.
E. P. 20,0 00 307

Bradford.
E. P. 13522 99 21

Brommert et Frémery.
E. P. 1763 00 252

Brothers (W.).
E. P. 16647 99 20

Bricl.
B. F. 277535 21

Buffaud et Robatel.
B. F. 309244 279

Bundgem.
E. P. 6945 00 307

Burt, Boulton, Hagwood Ld et Standfast.
E. P. 15519 00 304

Cadgène.
B. F. 303147 125

Calmette.
B. F. 301826 add. 276

Cappio.
B. F. 302482 61

Capron.
B. F. 306837 191

Cassella.
E. P. 23657 99 148
25754 148
1977 00 150
3208 147
4677 147
14220 254
14836 255
14836 255
16247 255

Chaubet (J.).
E. P. 14525 99 89
20279 19

Chem. Fabrik Greesheim Elektron.
E. P. 7692 00 238

Chem. Fabrik Rhénania.
E. P. 14413 00 305
14414 305

Chippier.
B. F. 306455 189

Church.
B F. 305971 282

Cleff, Schmall et Adolf Langer.
B F. 298124 93
E. P. 4858 00 150

Clemann.
B. F. 302467 30

Closel (F. du) et Blanc.
B. F. 308580 191
308581 283

Cochrane (F.).
E. P. 21192 99 152

Cohnen.
B. F. 307130 281
307130 add. 281
E. P. 14032 99 20

Cie Parisienne.
B. F. 300275 add. 123
301458 22
301791 91
302499 23
303177 90
303197 61
303923 111
304418 122
304694 121
304884 121
304981 121
305233 123
305258 122
305491 121
305648 155
305926 155
306302 154
307087 185
308715 308
308735 276
309322 276
309772 275
309794 273
309981 add. 277
310597 274

Comber et Chorley.
E. P. 7388 00 306

Copley, Marshall Heaton.
E. P. 10936 99 20

Corbett.
E. P. 10370 00 252

Corron.
B. F. 302472 26
302472 add. 285

Craig et Paterson.
E. P. 11912 00 253

Crépet, Ratiguier et Dumoulin.
B. F. 293847 add. 191

Crowther (D.).
E. P. 22095 99 152

Cross et Parkes.
E. P. 25076 99 149

Culman.
16989 01 304

Curnock et Sutcliffe.
B. F. 309454 287

David.
B. F. 276526 add. 96

Decoth.
B. F. 305237 159

Dejey.
B. F. 301051 add. 255
301054 add. 124
301227 28

Demerliac.
B. F. 309184 287

Descat.
B. F. 305168 123
305168 add. 157

Desfossé.
B. F. 300074 add. 286

Diederichs.
B. F. 309356 284
E. P. 17872 99 306

Dinesman.
B. F. 306587 154
E. P. 13745 01 304

Dolder.
B. F. 298192 94
307800 283
E. P. 24397 99 20
11436 00 306
2699 150

Duquesnoy.
E. P. 8799 00 305

Durand et Huguenin.
B. F. 275798 add. 23

École.
B. F. 308117 279

Edson (E.-R.).
E. P. 21467 00 308
21468 308
21469 308

Empsall et Firth.
E. P. 156 00 307

Engel.
E. P. 23781 00 304

Epsen Packer Defibrator Co.
E. P. 7839 01 308

Erdmann.
B. F. 303772 120
307205 275
E. P. 15208 99 20

Ernoult.
B. F. 299238 27

Eves (J.-W.).
E. P. 17437 99 150

Falkenstein.
E. P. 3062 01 308

Farbenfabriken v. F. Bayer et Cie.
B. F. 243315 add. 275
243315 add. 90
243315 add. 122
243315 add. 274
243316 add. 274
296993 add. 120
297367 add. 22
297367 add. 22
297367 add. 121
297367 add. 272
297506 add. 120
301256 24
302338 27
304440 122
304721 121
304749 111
305009 126
305518 123
305696 183
305800 155
306077 159
307041 186
308033 274
309281 308
309612 271
310329 275
310585 271
311339 274
E. P. 23637 99 148
24296 20
25069 19
E. P. 530 00 89
2683 147
3673 147
3615 147
6628 146
7291 238
7292 148
15391 255
11035 238
12899 254
18448 305
19062 305
19125 304
7686 01 306
18939 305

Farbwerke v. A. Léonhardt.
B. F. 304507 123
E. P. 5763 00 89
17701 306

Farbwerke v. Meister, Lucius et Bruning.
E. P. 24455 99 149
24953 20
24954 148
25434 146
1094 00 89
1760 147
1761 147
2772 147
4115 149
7261 238
7829 239
8237 306
8873 238
10127 238
11040 238
11348 238
12804 254
14879 254
19271 255
20276 254
21731 254

Faure.
B. F. 304228 126

Finkler (D.).
E. P. 13096 99 19

Flick.
B. F. 307768 186
311305 276
E. P. 10833 00 254
23678 304
E. P. 2009 01 239

Fontaine (J.-A. De la)
B. F. 302854 21

Friès (J.-W.).
E. P. 4994 99 20

Gagedois.
B. F. 306276 156

Gärtner.
E. P. 20011 99 306

Gasmann-Engel.
B. F. 304434 111

Gassner.
B. F. 276512 add. 127

Gauthié.
B. F. 300594 29

Geigy.
B. F. 286571 add. 23
298655 add. 22

Digitized by Google

B. F. 306655 156
306655 add. 185
306989 185
309768 276
310809 277
E. P. 15497 99 20
25618 149
1293 00 148
6036 238
Geller (E.).
E. P. 7199 00 253
Gerberei Gesell.
E. P. 15652 99 21
Gevaert-Naert.
E. P. 17253 00 304
Gfeller (E.).
E. P. 11676 00 238
Goldschmidt et British xylonite C°. Ld.
E. P. 13131 00 305
Goldzweig (A.).
E. P. 11426 00 308
Grandage.
E. P. 17642 99 306
Granquist (C. A.).
E. P. 23729 99 151
Green Meyenberg et Clayton Aniline C°.
E. P. 4792 00 145
15414 307
Grend Pierre et Antoine Bachelard.
B. F. 307607 191
Grillet et Schrœder.
17034 00 304
Gruhuc (O.).
E. P. 21090 99 59
Guenginer et Valette.
B. F. 302169 24
Guggenheim.
B. F. 310559 276
Gulden (P.).
E. P. 16716 00 308
Gutensohn.
9398 01 253
Gutmann.
13694 01 304
Haagen.
E. P. 7560 00 252
Haen (E. de).
E. P. 10196 01 252
Hahn.
B. F. 301640 95
301641 95
Heberlein et C°.
E. P. 3861 01 305
Heyden (von).
B. F. 304117 111
310478 272
Helmers.
E. P. 14389 99 20
17346 20
Henry.
E. P. 20092 99 150
Honegger.
B. F. 299776 27
E. P. 7214 00 150
Hope.
B. F. 304030 126
Hoz Adolf.
B. F. 300668 add. 187
306980 190
308386 287
E. P. 1366 01 305
Hulme.
E. P. 17278 00 304
Hussong.
B. F. 305172 157
Hutchinson (W.-B.).
E. P. 13744 00 308
Industrie chimique (Voy. Soc. p. l'ind. chim. a Bale).
Isherwood (O.).
E. P. 793 00 153
1577 153
Jackson (C.-L.) et Jackson (H.-L.).
E. P. 4077 01 305
Jacobson (J.).
B. F. 307143 191
Jaubert.
E. P. 17459 00 304
17461 304
Jeanmaire.
E. P. 14329 99 20
Johnson.
E. P. 17928 00 303
Jutensohn (A.).
E. P. 16628 00 89
Kalle.
B. F. 304453 126
E. P. 8229 00 238
9587 239
18853 305
Kehrmann.
B. F. 307108 275
Kleinnewefers Söhne.
B. F. 306648 158
Kœchlin.
B. F. 308829 276
Kœchlin (E.).
B. F. 308564 186
Krants.
B. F. 301797 31
Krause.
E. P. 6831 00 308
23040 308
Kirkpatrick-Picard.
E. P. 9710 00 253
Kopp et Usulli.
E. P. 8654 00 307
Kornfeld.
E. P. 15639 00 307
Kronstein (A.).
E. P. 2679 01 308
Laire (de).
B. F. 229683 add. 272
Lamperté.
B. F. 306844 286
Lavollay (J.-H.).
E. P. 9210 00 253
Leclerq.
B. F. 306852 187
Lederer.
B. F. 301749 22
E. P. 11749 00 252
Lees-Milne (J.).
E. P. 17676 99 307
E. P. 22583 150
Leonhardt (Voy. Farbwerke v. A. Leonhardt).
Lepers.
B. F. 301870 add. 158
302615 281
B. F. 301870 24
Levinstein.
B. F. 303609 91
306358 156
L'Huillier.
E. P. 19365 99 20
Lindley et Asworth.
B. F. 302080 123
E. P. 14528 99 20
Lishman, Haugham, Kirkpatrick, The Lishmann Process Bleaching C°.
E. P. 15486 00 306
Loke.
B. F. 304846 125
Longsdon (H.-C.).
E. P. 12914 99 21
12915 59
Longthorpe et Dorgue.
E. P. 17360 99 307
Lord (J.-S.) et (G.-S.).
E. P. 10943 99 20
Lumière (A. et L.).
B. F. 306456 154
E. P. 25151 99 20
470 00 146
Luyten et Blumer.
B. F. 306662 155
E. P. 14892 00 253
Macconel (W.).
E. P. 1736 00 151
Mac Lange.
E. P. 21970 00 148
Mac. Neil (J. et C.).
E. P. 23598 99 146
Maertens (E.).
E. P. 9872 00 305
11055 307
Major et Wood.
B. F. 303667 91
E. P. 509 00 150
1272 150
Manufacture Lyonnaise.
B. F. 302725 23
303107 90
303524 add. 276
305494 122
305261 123
306146 155
307740 273
307740 183
308238 187
309924 271
Mascheck.
B. F. 305307 156
Mascoco.
B. F. 301916 21
Masseron, Pivert et Chaplet, Mueller et Caquelin.
B. F. 298184 92
Masson (A.) et R. Scott.
E. P. 5367 00 21
Mather.
B. F. 306724 279
E. P. 16731 99 20
Meister (Voy. Farbwerke vom Meister Lucius Brüning).
Melville W.
E. P. 8256 00 308
Mensik.
B. F. 296094 add. 22
Meslans.
E. P. 21557 00 304
Mistral (G. et P.) de,
B. F. 302263 62
Mochlau et Söhne.
B. F. 309521 287
Muller.
B. F. 302993 28
Naef (P.).
E. P. 2917 99
A, B, C, D. 308
6924 99 308
National Package Cie.
E. P. 23722 00 308
4125 01 308
Nordmann (J.).
E. P. 3188 00 305
Oehler (R.).
E. P. 14725 00 254
10277 01 254
Ormerod (J.).
E. P. 23508 99 21
Ostelere et Cooper.
E. P. 25052 99 150
Palas et Cotta.
E. P. 17485 00 303
Pawlowiez et C. Tymowiski.
B. F. 302165 29
E. P. 12763 00 307
Paul (Georges).
B. F. 303126 22
Peschard et Mestralel.
B. F. 298301 22
Pearse (T.-H.).
E. P. 13688 00 308
Petit (A.).
E. P. 15343 00 150
Picard.
B. F. 310145 273
Pinattel frères.
B. F. 301539 93
Plaissetty (A.-M.).
E. P. 9087 00 253
Pollak et Esser.
E. P. 9589 00 308
Potut (J.).
E. P. 4272 00 252
Prebay.
E. P. 13250 99 21
Price (E.).
E. P. 23695 99 306
Rahtjen.
B. F. 310926 276
Ramage.
E. P. 23858 00 304
23859 00 252
Raschen, Norman, Luxton et United Alcali.
E. P. 12180 00 253
Raynaud et Pierron.
E. P. 16253 00 303
16254 00 304
Rauch (F.).
B. F. 279 01 308
Reichmann et Lagergviste.
B. F. 302887 93
Remscheider.
B. F. 308890 277
Rœpper.
B. F. 14889 00 304
Romer.
B. F. 306826 278
Roland (G.) et F. Peterhauser.
E. P. 15064 99 21
Rosn, Naughton et Edmondo.
E. P. 3582 01 304
Rudolph.
E. P. 10293 00 238
Rumney (W.) et le A.-S. Young.
E. P. 15866 99 90
Sandoz.
E. P. 18533 00 305
Sansone et The Clayton Aniline C°.
E. P. 17193 00 307
Sarason (L.).
E. P. 9040 00 253
Scharrer.
B. F. 301782 30
E. P. 14021 00 303
Schering.
B. F. 307186 183
E. P. 10845 00 252
Schiefner.
E. P. 859 99 58
Schirp.
B. F. 293892 add. 157
E. P. 22948 00 20
Schlobach et Wentzlau.
B. F. 302030 25
Schmidt (Jean).
B. F. 306164 187
E. P. 6591 01 305
Schneider (L.-H.).
E. P. 21306 00 308
Schœllkopf, Hartford et Hanna.
B. F. 302420 21
302440 21
E. P. 13207 00 20
Schreiner.
B. F. 303056 124
E. P. 2157 00 150
14518 00 305
Schüle.
B. F. 301799 158
301799 add. 158
E. P. 20140 00 307
Schule (R.-F.).
E. P. 12976 00 307

Digitized by Google

Schuman (F. et C.).
B. F. 305139 159
Scott.
E. P. 15159 99 20
Sée (Léon et Paul).
B. F. 298082 61
Seelig et Döring.
B. F. 305861 157
Seelig, Döring et Oppermann.
B. F. 306688 158
Serkowski.
B. F. 10800 00 307
Simons.
B. F. 305662 159
E. P. 25638 99 20
Skoupil.
B. F. 308124 add. 287
308129 283
Snowden.
E. P. 10332 01 253
Soc. pour l'industrie chimique à Bâle.
B. F. 298075 add. 23
298075 add. 90
298075 add. 122
308669 276
309688 273
E. P. 8872 00 147
5168 01 235
Soc. The Ampere électro-chemical cya.
B. F. 303812 60
Soc. d'hélioteinture.
B. F. 303700 91
B. F. 303700 add. 126
Soc. Lyon. teinture.
B. F. 310774 286
Soc. Saint-Denis.
B. F. 292400 add. 185
292400 add. 276
E. P. 1150 00 20
Soc. Salubra.
E. P. 304531 126
Soc. an. Alliance industrielle.
E. P. 8514 99 253
Soc. Verviertois Peltzer et Cie.
E. P. 2360 00 307
Spence.
E. P. 5075 00 252
Spence, Sherer et Craig.
E. P. 11847 00 252
Spiegel (L.).
E. P. 11647 00 19
Stamer (R.).
B. F. 309759 272
308506 272
301975 27
Stassfurter Chem. Fab.
B. F. 9351 00 253
9352 253
Stanley.
E. P. 11419 01 304
Steenstrup.
E. P. 17475 00 304
Sthumer.
B. F. 304723 120
Stiner.
E. P. 305
Stolaroff.
E. P. 2195 00 147
Superolfabrik Molt et Dickhuth.
B. F. 308849 281
Mme Vve Tiemann, M. Tiemann, Mlles Tiemann.
B. F. 229683 add. 183
Thomas.
E. P. 10703 00 252
Thomson (A.) et Ripley et Son.
E. P. 15872 99 59
Totte (A.).
E. P. 22787 99 21
Trottier.
B. F. 306082 186
Turner.
B. F. 306176 282
Ullmann.
B. F. 307467 272
Usines chim. de Bâle.
E. P. 10981 00 253
12872 19
20864 145
4507 01 304
Vidal.
B. F. 307631 183
E. P. 11314 99 21
Villain.
B. F. 299512 29
Ville.
B. F. 308968 274
Viscose syndicat.
B. F. 309548 272
Vogelsang.
E. P. 9037 01 306
Waite (C.-N.).
E. P. 13403 00 304
Walter.
B. F. 304695 111
Ward (W.-J.).
E. P. 15986 00 308
Wardle et Mac Laren.
E. P. 12510 00 307
Wartenberger (E.-W).
F. P. 18755 99 21
Weiler ter Meer.
B. F. 310713 277
Weiss (Robert).
B. F. 295947 add. 24
295947 add. 284
Weissberg.
B. F. 297483 add. 185
Wenghoffer.
B. F. 303683 60
E. P. 16371 00 304
Wezel (J.).
E. P. 23250 00 308
Wiegand (W.-T.).
E. P. 14941 00 305
Wilhelm.
E. P. 13906 00 305
Wirth (Ernst).
B. F. 302998 21
308138 277
E. P. 14462 00 305
2899 09 253
Wisliski.
E. P. 10438 00 307
Withely (W.).
E. P. 18 00 153
Wolf.
B. F. 309121 284
Worth.
B. F. 304754 126
Wunsleben.
B. F. 301871 26
Wyser (A.).
E. P. 22292 99 208
Zammer (A.).
E. P. 7999 01 304
Zammermann.
E. P. 5981 00 252
Zuhl.
B. F. 304346 120
308372 272
308372 add. 272
309962 272
309963 272
310942 272
E. P. 11751 00 253
17948 305
20733 304
4326 01 304
8072 304
Zuhl et Walter (E.).
B. F. 304481 183

C. — Par ordre de matières.

Acétique. Fabrication continue de l'acide ACÉTIQUE [*P. Bœssnech*], E. P. 25077 00, 146.

Acides. Fabrication de récipients résistant à l'action des — [*E. Borsari*], E. P. 14919 00, 21.

Acridine. Colorant jaune orangé dérivé de l'ACRIDINE [*Actien Gesell.*], B. F. 243315 add., 122; E. P. 1820 00, 147; E. P. 18107 00, 305. — Production de nouv. color. appartenant à la série de l'ACRIDINE [*Act. Gesell.*], B. F. 280164 add., 274. — Préparation de nouveaux colorants de la série de l'ACRIDINE et de nouveaux produits intermédiaires pour la production de ces colorants [*Bayer*], B. F. 301256, 24; E. P. 11035 01, 238. — Production d'ACRIDINES dihydroxylées [*Manufacture Lyonnaise*], B. F. 306146, 155. — Production de matières colorantes alcoylées de la série de l'ACRIDINE [*Industrie Chimique*], E. P. 8872 00, 147.

Albumine. Product. d'ALBUMINE peptonisée, facilement digestive [*H. Wilhelm*], E. P. 13906 00, 305.

Albumoses. Fabrication des ALBUMOSES [*D. Finkler*], E. P. 13096 00, 19.

Alcalins. Procédé et appareil pour la product. d'hydrates et d'oxydes ALCALINS et alcalino-terreux [*C.-W. Bœpper*], E. P. 14889 00, 304. — Product. d'alliages de métaux ALCALINS [*Jaubert*], E. P. 17459 01, 304.

Alcool. Perfection. à la product. des liqueurs ALCOOLIQUES [*Barbet*], E. P. 16233 00, 20. — Purification de l'ALCOOL par l'action d'un courant électrique en présence de manganate [*J.-H. Lavollay*], E. P. 9210 01, 253.

Aldéhydes. Fabrication de bases oxybenzylamines et benzylamines hydrogénées et transformations de ces dernières en ALDÉHYDES cycliques hydrogénées (aldéhydes terpéniques) [*Meister*], E. P. 10941 00, 89. — Traitement du gluten par les ALDÉHYDES (formaldéhyde) pour le rendre inodore et insipide [*L. Sarason*], E. P. 9040 00, 253 — Préparation des ALDÉHYDES AROMATIQUES [*Walter*], B. F. 304695, 111. — Fabrication de produits de condensation des ALDÉHYDES AROMATIQUES avec les anilines [*E. Zuhl et Walter*], B. F. 304481, 183.

Alizarine. Application des produits de l'ALIZARINE pour la teinture directe des fibres végétales [*Meister*], E. P. 4115 00, 149.

Amines. Produits dérivés d'AMINES AROMATIQUES [*Badische*], B. F. 304820, 111. — Nouvelle méthode d'oxydation d'AMINES AROMATIQUES en vue d'obtenir des dérivés aminohydroxylés [*Vidal*], B. F. 307631, 183. — Préparation d'AMINES au moyen des composés nitrés [*C.-F. Bœhringer et Sœhne*], E. P. 4175 00, 146. — Production d'AMINES par réduction électrolytique des composés azoïques [*C.-F. Bœhringer et Sœhne*], E. P. 13542 00, 146.

Aminotolyloxamine. Fabrication d'un nouveau composé amino, dit m-AMINOTOLYLOXAMINE sulfo « B » [*Schœllkopf, Hartford et Hanna*], B. F. 302440, 21. — Nouveau composé amino, dit acide m-AMINOTOLYLOXAMINE sulfonique « A » [*Schœllkopf, Hartford et Hanna*], B. F. 302420, 21.

Amylacées. Procédé pour rendre les matières AMYLACÉES solubles par l'emploi du chlorure d'aluminium [*Soc. An. Alliance Industrielle*], E. P. 8514 00, 253.

Anhydride. Chlorures et ANHYDRIDES d'acide carbonique [*v. Heyden*], B. F. 304117, 111. — Production des ANHYDRIDES des acides organiques [*Bayer*], B. F. 305696, 183.

Anthracène. Purification de l'ANTHRACÈNE brut avec récupération du corps employé comme épurant [*Ernst Wirth*], B. F. 302998, 21; E. P. 14462 00, 305. — Fabrication d'un ANTHRACÈNE sec, riche en teneur d'anthracène chimiquement pur [*Luyten et Blumer*], B. F. 306662, 155; E. P. 14892 01, 253. — Appareil pour presser les gâteaux d'ANTHRACÈNE et autres substances [*Burt, Boulton, Haywood Ld et Standfast*], E. P. 11519 00.

Anthracène (Couleurs). Produits intermédiaires de la

Digitized by Google

série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 288511, add., 274; E. P. 15185 00, 255; E. P. 10316 00, 255. — Production de colorants et de produits intermédiaires de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 292271, 184. — Dérivés bromés de la série ANTHRACÉNIQUE [*Badische*], B. F. 303074, 21. — Colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 305831, 155. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 307104, 184, E. P. 25080 00, 148. — Colorants ANTHRACÉNIQUES, acides, variant du bleu au vert [*Badische*], B. F. 307912, 184. — Colorant bleu de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 309503, 274. — Production de nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*], B. F. 309612, 271. — Colorants de la série de l'ANTHRACÈNE allant du bleu au vert [*Badische*], B. F. 309761, 275; E. P. 9081 00, 255. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE solubles dans l'eau [*Badische*], B. F. 308661, 274. — Préparation de mat. color. de la série de l'ANTHRACÈNE [*Cie Par.*], B. F. 309772, 275. — Production de dérivés de la série ANTHRACÉNIQUE [*Bayer*]. B. F. 310329, 275; E. P. 7291 00, 238. — Production de dérivés de la série ANTHRACÉNIQUE [*Bayer*], B. F. 310585, 271. — Colorants sulfonés de la série de l'ANTHRACÈNE et de leurs matières [*Badische*], B. F. 311357, 277.

Anthraquinone (Couleurs). Fabrication de nouv. mat. color. dérivées de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 243315, 90, 155, 274; E. P. 1539 01, 255. — Préparation d'ac. sulfonique de nouv. mat. color. dérivant de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 243316 add., 274. — Colorants solubles dans l'eau au moyen de dérivés halogénés des MONOAMINOANTHRAQUINONES sulfo [*Badische*], B. F. 298819, 122; E. P. 5459 00, 148. — Prép. de produits halogénés au moyen de la **1.4** DIAMINOANTHRAQUINONE et matières colorantes dérivées [*Badische*], B. F. 292271 add., 122. — Principes colorants et colorants SULFONÉS au moyen d'oxyméthyl-ANTHRAQUINONE halogénée [*Badische*], B. F. 311103, 277. — Matières colorantes bleues de la série des ANTHRAQUINONES teignant sur mordant [*Meister*], B. F. 249549 99, 148. — Préparation de nouveaux colorants en partant des dérivés des DIAMINOANTHRAQUINONES [*Bayer*], E. P. 23637 99, 148.

Antiseptiques. Composés ANTISEPTIQUES [*Schering*], E. P. 10845 01, 252. — Produits ANTISEPTIQUES perfectionnés [*Zammermann*], E. P. 5981 01, 252.

Apprêts (Voy. aussi SÉCHAGE et TEINTURE). Nouveau procédé pour donner les derniers apprêts aux tissus [*Bernheim*], B. F. 306399, 159. — Effet de frappage et couleur obtenu sur tous tissus à poils (velours, panne, peluche, velvet, etc.) [*F. du Closel et Blanc*], B. F. 308580, 191. — Perfectionnements aux machines et appareils de passage et de finissage des tissus [*Curnoff et Sutcliffe*], B. F. 309454, 287. — Dispositif du pressage pour machines munies de chaînettes de tension [*Hahn*], B. F. 309070. — Perfectionnement aux machines à étendre et finir les tissus [*A. Thomson, M. Ripley et Son*], E. P. 15872 99, 59. — Rouleaux composés pour le pressage à chaud et autres traitements dans l'APPRÊT des tissus [*Jackson, C. L. et H. L. Jackson*], E. P. 4077 01, 305. — Perfect. à l'APPRÊT des tissus textiles [*Empsall et Firth*], E. P. 156 00, .

Azoïques (Colorants). Colorants rouges tirant sur mordants [*Badische*], B. F. 307573, 273; E. P. 25511 00, 147. — Production d'un colorant AZOÏQUE violet [*Badische*], B. F. 302878, 60; E. P. 18366 00, 305. — Nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Bayer*], B. F. 297367, 22, 121, 155, 272; E. P. 19062, 305; 18939 01, 305; 12899 01, 254. — Procédé de production de colorants AMINOAMMONIUMAZOÏQUES [*Act. Gesell.*], B. F. 301793, 183; E. P. 11922 00, 254. — Production de nouv. mat. color. et de produits intermédiaires pour la préparation de ces couleurs [*Bayer*], B. F. 311339, 274. — Production de nuances rouges sur laine [*Act. Gesell.*], B. F. 310508, 273. — Préparation de colorants AZOÏQUES [*Badische*], B. F. 302877, 23. — Fabrication de matières colorantes AZOÏQUES noires pour coton [*Comp. Par.*], B. F. 302499, 23. — Procédé pour produire des nuances brunes solides sur coton et autres fibres végétales [*Levinstein*], B. F. 303609, 91. — Matières colorantes AZOÏQUES teignant directement le coton [*Bayer*], B. F. 296993, add. 120. — Colorant AZOÏQUE violet [*Badische*], B. F. 302878, add. 121. — Nouvelles matières colorantes AZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 304721, 121. — Matière colorante pour laine [*Cie Par.*], B. F. 304694, 121. — Colorants MONOAZOÏQUES brun jaune à brun rouge [*Badische*], B. F. 304736, 121. — Production de colorants AZOÏQUES [*Badische*], B. F. 303184, 60. — Préparation des matières colorantes substantives vertes [*Geigy*], B. F. 298655, add. 22. — Nouv. mat. color. AZOÏQUES dérivées de l'ac. picramique [*Picard*], B. F. 310145, 273. — Production de colorants MONOAZOÏQUES teignant la laine par l'addition de sels de cuivre en nuances bleues [*Act. Gesell.*], B. F. 310410, 273. — Fabrication de nouveaux composants AZOÏQUES et des matières colorantes azoïques [*Cie Par.*], B. F. 309794, 273. — Matières colorantes à mordants de nuances jaunes, orange et rouge [*Cie Par.*], B. F. 305491, 121. — Prod. de color. AZOÏQUES et de laques rouges au moyen de ces colorants [*Badische*], E. P. 2784 00, 147. — Procédé de réduction des composés nitrés et AZOÏQUES [*C. F. Bœrhinger*], E. P. 19879 00, 146. — Production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES au moyen de nitro-*m*-phénylènediamine sulfo [*Badische*], E. P. 1227 00, 147. — Préparation de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et de nouveaux produits pour la préparation de ces colorants [*Bayer*], E. P. 3615 00, 147. — Production de nouveaux produits intermédiaires et de matières colorantes AZOÏQUES dérivées; leur emploi dans la teinture et leur traitement sur la fibre [*Badische*], E. P. 13664 01, 147. — Matières colorantes AZOÏQUES dérivées de la β-dinaphtylamine [*Bayer*], E. P. 24296 99, 20. — Production de matières colorantes AZOÏQUES dérivant de l'acide disulfonique du β_1-β_2 aminonaphtol [*Cassella*], E. P. 3208 00, 147. — Préparation de colorants MONOAZOÏQUES dérivés des périaminonaphtoldisulfo [*Cassella*], E. P. 4677 01, 147. — Production de colorants AZOÏQUES pour mordants [*Act. Gesell.*], E. P. 10294 01, 238. — Préparation d'un colorant AZOÏQUE pour la laine [*Meister*], E. P. 11348 00, 238. — Fabr. de mat. color. AZOÏQUES noires pour coton [*Meister*], E. P. 12804 00, 254. — Prépar. de color. AZOÏQUES et de produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 12819 00, 254. — Préparation d'un colorant AZOÏQUE violet-noir pour laine [*Meister*], E. P. 2772 01, 147. — Procédé pour la production de fonds sur coton avec des couleurs AZOÏQUES solubles et insolubles sous addition d'un savon résineux [*Geigy*], E. P. 25618 99, 149. — Mat. color. à mordants de nuances jaune, orange et rouge [*Meister*], E. P. 20276 00, 254.

Azoïques (dis- et tri-). Production de colorants DISAZOÏQUES au moyen de *m*-diamino-phénol-sulfo susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*], B. F. 308000, 273. — Colorants DISAZOÏQUES au moyen de *m*.-diaminophénolsulfo susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*], B. F. 308558, 273. — Nouv. mat. color. disazoïques, trisazoïques et polyazoïques au moyen de l'amino-naphtolsulfo **2.-5.-7** [*Ind. chim.*], B. F. 309688, 273. — Fabrication de matières colorantes DISAZOÏQUES en partant de l'*o*.-diaminophénol-*p*.-sulfo [*Cie Par.*], B. F. 310597, 274. — Prépar. de mat. color. DISAZOÏQUES [*R. Oehler*], E. P. 14725 00, 254. — Fabrication de nouveaux colorants DISAZOÏQUES secondaires [*Badische*], E. P. 14830 00, 254. — Production de colorants DISAZOÏQUES [*R. Oehler*], E. P. 10277 00, 254. — Fabrication de colorants DISAZOÏQUES noirs [*Act. Gesell.*], E. P. 10844 00, 238. — Colorants DISAZOÏQUES mixtes au moyen de la naphtylène-diamine **1.-5** [*Badische*], E. P. 9287 00, 238. — Nouvelles matières colorantes TRIAZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 297506, add. 120; E. P. 3673 00, 147. — Production de matières colorantes bleues TRISAZOÏQUES [*Bayer*], E. P. 7292 00, 148.

— **sur fibres.** Procédé de préparation, sur la fibre, de colorants solides au lavage [*Bayer*], B. F. 307041, 186. Production de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière [*Badische*], B. F. 307424, 272. — Production de matières color. directes pour le coton [*Act. Gesell.*], B. F. 307719, 273. — Production de colorants

Digitized by Google

nouveaux dérivant de l'amino-nitro-salicylique [*Manuf. Lyon.*], B. F. 307740, 273.

Azote. Product. de composés oxygénés de l'AZOTE par un courant électrique sur l'azote atmosphérique [*Atmospheric Products C°*], E. P. 8230 01, 304.

Bases. Production de nouvelles BASES AROMATIQUES [*Actien-Gesell.*], B. F. 301451, 22. — Nouvelles BASES AROMATIQUES [*Erdmann*] B. F. 303772, 120.

Bichromate. Product. des BICHROMATES alcalins [*Spence, Shearer et Craig*], E. P. 11847 00, 252. — Product. des CHROMATES et bichromates de sodium et de potassium [*Spence*], E. P. 5075 00, 252. — Production des CHROMATES et des bichromates alcalins [*A. Schearer*], E. P. 14021 00, 303.

Biphényle. Production de dérivés BIPHÉNYLIQUES [*Ullmann*], B. F. 307467, 272.

Bitume. Procédé et appareils pour la distillation des combustibles bitumeux et pour la récupération des produits secondaires [*P. Naef*], E. P. 6924 99, 308.

Blanchiment. (*Voy.* aussi LAVAGE, TEINTURE et SÉCHAGE). — Nouveau système d'appareil pour BLANCHIR ou teindre dans le vide où à la vapeur étendue, les textiles à un état quelconque de préparation, et d'opérer le séchage des textiles dans le vide [*Lepers*], B. F. 302615, 281. — Procédé de BLANCHISSAGE [*Superolfabrik Molt et Dickhuth*], B. F. 308849, 281. — Perfectionnement dans le BLANCHIMENT et la teinture et dans les appareils employés à cet usage [*Mather*], B. F. 306724, 279; E. P. 16731 00, 20. — Perfectionnements apportés dans le BLANCHIMENT des matières textiles végétales, lin, chanvre, ramis, jute et coton [*Gagedois*], B. F. 306276, 156. — Pot d'étirage pour le BLANCHIMENT et la teinture [*Honegger*], B. F. 299776, 27; E. P. 7214 00, 150. — Perfectionnements aux appareils à BLANCHIR, teindre, etc. [*Lindley et Ashworth*], E. P. 14528 00, 20. — BLANCHIMENT des matières oléagineuses [*Stanley*], E. P. 11419 01, 304. — Perfect. aux kiers à circulation pour le BLANCHIMENT et la teinture [*Lishman, Haughton, Kirkpatrick, The Lishman Process Blerching C°*], E. P. 15486 00, 306. — BLANCHIMENT des filés [*J. Lees-Milne*], E. P. 17676 99, 306. — Perfectionnements relatifs au tissage et au BLANCHIMENT des filés [*J.-H. Lees-Milne*], E. P. 22583 00, 150. — Perfectionnement au BLANCHIMENT des substances textiles végétales [*Cross et Parkes*], E. P. 25076 00, 149.

Bois. Fabr. de mélanges fibreux [*National Package Cie*], E. P. 23722 00, 306. — Procédé pour imprégner les BOIS et les substances fibreuses [*C. Krause*], E. P. 23040 00, 306.

Bois de teinture. Procédé pour l'extraction des BOIS DE TEINTURE, des fruits, etc., dans le vide [*P. Culden*], E. P. 16716 00, 306. — Système de machine à râper les BOIS DE TEINTURE, bois de tan et autres bois analogues [*Remscheider*], B. F. 308890, 277.

Calandres. Machine à CALANDRER les satins [*Pinatel frères*], B. F. 301539, 93. — CALANDRES à lisser et estamper [*Kleinnewefers Söhne*], B. F. 306648, 158.

Camphre. Nouveau procédé de fabrication de CAMPHRE [*Soc. The Ampere électro-chemical*], B. F. 303812, 60; E. P. 14754 00, 89.

Caoutchouc. Product. d'une substance analogue au CAOUTCHOUC [*Steenstrup*], E. P. 17475 00, 304.

Carbone (Oxyde). Product. de l'OXYDE DE CARBONE [*E.-W. Engels*], E. P. 23781 01, 304.

Carbonique (Ac.). Procédé pour la fabrication des acides ortho-OXYCARBONIQUES [*E. Schering*], B. F. 307186, 183. — Production d'éthers CARBONIQUES [*Bayer*], E. P. 25069 00, 19.

Carbazol. Fabrication d'un nitro dérivé du CARBAZOL au moyen du nitrosocarbazol [*Wirth*], B. F. 308138, 277; E. P. 2899 01, 253.

Carbonisage. Machines à CARBONISER les tissus [*Krants*], B. F. 301797, 31.

Celluloïd. Préparation d'une composition similaire au CELLULOÏD [*Zuhl*], B. F. 308372, 272, add. 272; E. P. 17948 00, 20733 00, 43261 01, 80741 01, 304; 11751 01, 253. — Fabrication du CELLULOÏD [*Zuhl*], B. F. 304346, 120. — Préparation d'une composition similaire au CELLULOÏD [*Zuhl*], B. F. 309962, 272; 309963, 272; 310942, 272. — Nouvelle composition pour la fabrication du CELLULOÏD sans camphre [*J. Chaubet*], E. P. 20279 00, 19. — Perfectionnement à la production du CELLULOÏD [*Meister*], E. P. 25434 00, 146. — Fabric. du CELLULOÏD [*Goldschmidth et British xylonite C° Ld*], 13131 00, 305. — CELLULOÏD inflammable [*Peschard et Mestralbl*], B. F. 298301, 22.

Cellulose. Procédé et appareil pour l'obtention de solutions de CELLULOSE [*J. Chaubet*], E. P. 14525 00, 89. — Prépar. de composés de nitro-CELLULOSE ininflammables [*A.-M. Plaissetty*], E. P. 9087 00, 253. — Fabrication d'articles creux en CELLULOSE au moyen de pellicules de viscose [*J. Bonairta*], E. P. 11663 00, 252. — Fabrication de CELLULOSE acétylée [*Lederer*], B. F. 301749, 22; E. P. 11749 01, 252.

Charge. Procédé pour CHARGER les tissus textiles [*W. Brothers*], E. P. 16647 99, 20. — Perfectionnement dans la CHARGE des tissus en pièces [*Faure*], B. F. 304228, 126.

Chinage. Une nouvelle machine à CHINER les fils textiles de toutes nuances et suivant divers coloris [*Ernoult*], B. F. 299938, 27.

Chlorhydrique. Fabric. économique de l'ac. CHLORHYDRIQUE chimique pur [*E. de Haen*], E. P. 10196 00, 252.

Chlorocarboniques. Production d'éthers CHLOROCARBONIQUES et de composés qui en dérivent [*Bayer*], E. P. 530 00, 89.

Colorants. Fabrication de masses COLORANTES avec des substances végétales ou animales [*Mensik*], B. F. 296094 add., 22.

Composés organo-métalliques. Fabrication des COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES du mercure à partir des phénols disulfonés [*Lumière*], B. F. 306456, 154.

Coton. Appareil pour nettoyer, etc. le COTON brut [*T.-H. Pearse*], E. P. 13688 00, 306.

Cuir artificiel. Fabr. de CUIR ARTIFICIEL [*Geraert-Naert*], E. P. 17253 00, 304. — Fabrication de CUIR ARTIFICIEL au moyen de matières textiles [*Falkenstein*], E. P. 306201, 305.

Cuir. Perfectionnements aux machines pour adoucir le CUIR [*J. Ormerod*], E. P. 23508 99, 21.

Cuproammonique. Product. de solution CUPROAMMONIQUE [*Bronnert et Frémery*], E. P. 17630 00, 252.

Cuivre. Procédé de prépar. de sulfate de CUIVRE [*Palas et Cotta*], E. P. 17485 00, 303.

Cyanate. Fabrication du CYANATE de potassium [*Stassfurter Chem. Fab.*], E. P. 93521 01, 253.

Cyanogène et cyanure. Procédé d'extraction du CYANOGÈNE du gaz de houille [*Briel*], B. F. 277535, 21. — Procédé pour extraire des cyanures alcalins de matières brutes contenant du CYANOGÈNE [*Mascoco*], B. F. 301916, 21. — Méthode et appareil pour la production du coke, du gaz et des produits secondaires (cyanure, ammoniaque, goudron) [*P. Naef*], E. P. 29179 99, A, B, C, D, 305. — Perfect. à la fabric. des CYANURES au moyen des sulfocyanures et aux appareils employés [*Raschen, Norman, Luxton et United Alkali*], E. P. 12180 00, 253. — Perfect. à la product. des CYANURES [*Stassfurter Chem. Fab.*], E. P. 93501 01, 253. — Product. des composés halogénés du CYANOGÈNE [*Kirkpatrick-Picard*], E. P. 97101 01, 253. — Traitement des masses brutes de CYANURES alcalins préalable à l'extraction par l'ammoniaque liquide [*Craig et Paterson*], E. P. 11912 01, 253.

Cymène. Product. du para-CYMÈNE 3 sulfonique, de ses sels et de tymol [*Dinesman*], E. P. 13745 01, 304.

Décalcage. Machine à DÉCALQUER sur rouleaux des dessins aux encres grasses ou autres [*Dejey*], B. F. 301227, 28.

Décatissage. Perfect. aux moyens pour DÉCATIR ou rétrécir les tissus [*P. Stiner*], E. P., 306.

Décoration. Application de couleurs mates ou à reflets métalliques aux étoffes, et effets nouveaux résultant de cette application pour la DÉCORATION, les industries du vêtement et autres usages [*J. Jacobson*], B. F. 307143, 191. — Mode de DÉCORATION des tissus plissés [*Crépel, Ratiguier et Dumoulin*], B. F. 299847 add., 191.

Décreusage (Voy. aussi TEINTURE et MERCERISAGE) de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton [*Badische*], B. F. 286961 add., 281.

Digitized by Google

Dégraissage. Procédé et appareil pour extraire les mat. grasses de la laine des peaux de moutons et autres matières textiles au moyen du tétrachlorure de carbone [*Sté Verviétois, Peltzer et Cie*], E. P. 2360 00, 308. — Procédé pour dégraisser et blanchir les laines et matières textiles [*Bourni et Aymerie*] E. P. 2070 00, 307. — Procédé pour purifier les mat. fibreuses de graisses, huiles minérales et autres impuretés [*A. Goldweig*], E. P. 11426 00, 308.

Dévidage. Perfection. aux DÉVIDOIRS pour mettre les filés en échevaux [*J. Nordmann*]. E. P. 3188 00, 305.

Diphénylnaphtylméthane. Production de dérivés sulfoconjugués du DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE [*Act. Gesell.*], B. F. 306262, 155. — Production de colorants bleus de la série DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE [*Act. Gesell.*], B. F. 309104, 274.

Enlevages. Product. d'ENLEVAGES blancs et colorés au moyen d'aluminium en poudre et de bisulfite [*Kalle*], E. P. 18853 00, 305.

Fécule. Fixation de la FÉCULE et des amidons [*Gasmann-Engel*], B. F. 304434, 111.

Fer (oxyde). Prépar. d'un OXYDE FERRIQUE basique-hydraté au moyen de liquides ferrugineux [*A.-S. Ramage*], 23858 00, 304. — Procédé et appareil pour obtenir un pigment noir formé d'OXYDE ferro-ferrique [*Ramage*], F. P. 23859 00, 252.

Fermentation. Perfectionnement aux procédés de FERMENTATION [*Barbet*], E. P. 16159 00, 20.

Flambage. Machine à FLAMBER les tissus [*Scharrer*], B. F. 301782, 30. — Métier à GAZER les fils permettant l'évacuation facile à l'extérieur de gaz provenant de la combustion [*Willain*], B. F. 299512, 29. — Perfect. aux bâtis des machines à doubler, FLAMBER, etc., les fils et filés [*Arundel et Higginson*], E. P. 9280 00, 305.

Fluor. Appareil pour la product. industrielle du FLUOR par électrolyse [*Meslans*], E. P. 21557 00, 304. — Procédés pour obtenir des hydrocarbures purs (FLUORÈNE, phénanthrène) renfermés dans le goudron de houille et récupérer certains produits secondaires [*Act. Gesell. für Theer et Erdol Industrie*], 5047 00, 252.

Gallique. Procédé de fabrication de l'ac. GALLIQUE par fermentation du tannin [*J.-A. De la Fontaine*], B. F. 302854, 21.

Gaufrage. Confection d'étoffe GAUFRÉE d'un côté et finie de l'autre [*Moehlau et Söhne*], B. F. 309521, 287.

Gélatine. Fabric. de GÉLATINE et d'huile au moyen de poissons, etc. [*E.-R. Edson*], E. P. 21468 00 et 21469, 308. — Procédé et appareil pour la fabric. de la GÉLATINE [*E.-R. Edson*], E. P. 21467 00, 308.

Glycérine. Perfect. au raffinage de la GLYCÉRINE et appareil employé [*Scott*], E. P. 15159 00, 20.

Glycine. Acétylphényl-GLYCINE *o*-carboxylé [*Badische*], B. F. 301791, 111; E. P. 16565 00, 253. — Production d'acide phényl-GLYCINE *o*-carboxylé [*Badische*], B. F. 305909, 155. — Fabrication de phényl-GLYCINE-*o*-carbonique [*Cie Parisienne*], B. F. 306302, 154. — Préparation d'éthers neutres de l'acide acétyl-phényl-GLYCINE orthocarboxylé [*Bayer*], E. P. 6628 01, 146. — Production de l'acide phényl-GLYCINE *o*-carboxylique et de ses dérivés [*A. Léonhard*], E. P. 5763 01, 89.

Goudron. Product. de GOUDRON [*F. Rauch*], E. P. 279 01, 308. — Perfect. aux appareils pour condenser et purifier les produits légers du GOUDRON [*P. Audoin*], E. P. 7080 01, 253. — Cornue perfectionnée pour la distillation du GOUDRON [*Snowden*], E. P. 10332 00, 253. — Procédé et appareil par la product. de suie au moyen du GOUDRON [*A. Bente*], E. P. 8995 01, 304.

Gravure. Procédé de GRAVURE pour rouleaux servant à l'impression des tissus et papiers peints, au gaufrage, l'imprimerie, etc. [*Dejey*], B. F. 301054 add., 124, 255,

Hydrocarbures. Oxydation de groupes méthyle d'HYDROCARBURES aromatiques et de leurs dérivés [*Badische*], B. F. 306071, 154. — Proc. pour la fabric. de dérivés sulfoniques d'HYDROCARBURES [*Helmers*], E. P. 17346 00, 20.

Hydrocellulose. Fabrication d'HYDROCELLULOSE avec la cellulose au moyen de vinaigre glacial et de chlore [*Sthumer*], B. F. 304723, 120. — Fabrication d'une HYDROCELLULOSE acétylée [*Fabrik. R. Sthamer*], B. F. 308506, 272. — Fabrication de l'HYDROCELLULOSE au moyen d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium [*Fabrik. R. Stamer*], B. F. 309759, 272.

Hydrosulfites. Production d'HYDROSULFITES solides [*Badische*], E. P. 901 00, 89. — Procédé d'enlevage au moyen d'HYDROSULFITES [*Badische*], E. P. 3288 01, 149.

Hyposulfites. Moyens perfect. pour rendre les HYPOSULFITES stables à l'état soluble [*Badische*], E. P. 18852 00, 304. — Préparation d'acide ICHTYOLSULFONIQUES [*Helmers*], E. P. 14389 99, 20.

Imperméabilisation. Procédé pour le traitement électro-galvanique des tissus dans le but de les rendre IMPERMÉABLES [*G. et P. de Mistral*], B. F. 302263, 62. — Procédé permettant de rendre IMPERMÉABLES les matières textiles (fibres et tissus) [*Leclerq*], B. F. 306852, 187. — Procédé d'IMPERMÉABILISATION des draps, tissus, étoffes, feutres, velours, plumes, fourrures, etc. [*Pierre Grend et Antoine Bachelard*], B. F. 307607, 191. — Procédé pour rendre les substances résistantes à l'action de l'HUMIDITÉ ou des agents chimiques [*A. Kronstein*], E. P. 2679 01, 308. — Système d'IMPERMÉABILISATION des tissus [*Serkowski*], E. P. 10800 00, 307. — Procédé et composition pour rendre les tissus textiles IMPERMÉABLES et incombustibles [*C. Baswitz*], E. P. 8267 00, 307. — Procédé pour rendre le papier IMPERMÉABLE et pour la product. d'une graisse minérale ou d'un savon [*W.-J. Ward*], E. P. 15986 00.

Impression. Procédé pour l'IMPRESSION des dessins sur bandes de tissus sans fin et autres matières analogues [*Adolf Hoz*], B. F. 300668 add., 187. — Procédé et dispositif pour empêcher la détérioration des feuilles employées dans l'IMPRIMERIE sur tissus [*Pawlowiez et Tymowiski*], B. F. 302165, 29; E. P. 12763 00, 308. — Nouveau procédé et machine pour IMPRESSION sur tissus à jour ou autres [*Chippier*], B. F. 306455, 189. — Couleur pour l'IMPRESSION chimique [*Hoz*], B. F. 306980, 190; E. P. 1366 01, 305. — Cylindre à dessin en métal pour l'IMPRESSION chimique au rouleau [*Hoz*], B. F. 308386, 287. — Perfectionnement à l'étoffe marchande IMPRIMÉE présentant des couleurs changeantes [*Hope*], B. F. 30403, 126. — Perfectionnements dans l'IMPRESSION des tissus tricotés sur métiers circulaires et rectilignes en général [*Bonbon*], B. F. 301087 add., 126. — Nouvelle méthode d'IMPRESSION sur chaîne [*Alexandre*], B. F. 310778, 286. — Perfect. à l'IMPRESSION du calicot [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline Co*], E. P. 15414 00, 307. — Perfectionnements apportés aux machines pour l'IMPRESSION des tissus [*Muller*], B. F. 302993, 28. — IMPRESSION sur chaîne [*Sté Lyon. teinture*], B. F. 310774, 286. — IMPRESSION des tissus et du papier [*Diederichs*], E. P. 17872 99, 306. — Perfectionnement à l'IMPRESSION des tissus textiles pour imiter les effets de tissage et de tapisserie [*W. Rumney et Co A.-S Young*], E. P. 15866 99, 90.

Indigo en pâte. Procédé de préparation d'une pâte d'INDIGO très soluble [*Gebruder Flick*], B. F. 307768, 186; E. P. 2009 01, 239. — Proc. de réduction de l'INDIGO [*Flick*], B. F. 311305, 276; E. P. 10833 01, 254. — Transformation de l'INDIGO sec en poudre fine, propre à la teinture à la cuve ainsi qu'à la préparation des pâtes d'indigo qui ne déposent pas [*Badische*] B. F. 305064, 123; E. P. 889 00, 148; E. P. 23122 99, 20; E. P. 19689 00, 305. — Transformation de l'INDIGO cristallisé en indigo bleu facilement réductible sous forme d'une poudre ou d'une pâte [*Geigy*], E. P. 1293 00, 148.

Indigo (impression). Production de dessins blancs sur tissus de soie bleu d'INDIGO [*Sté Badische Aniline und Soda fabrik*], B. F. 297369 add., 91; E. P. 2689 00, 148. — IMPRESSION d'indigo sur laine, soie et coton [*Badische*], B. F. 306137, 158, 191; E. P. 14229 00, 149. — Procédé pour l'IMPRESSION de l'INDIGO, ou de l'indigo et d'autres couleurs [*Kalle*], E. P. 9587 01, 239.

Indigo naturel. Nouveau procédé d'extraction de l'INDIGO des plantes indigofères [*Calmette*], B. F. 301826

Digitized by Google

add., 276. — Traitement des plantes INDIGOFÈRES par les diastases [*Guengnier et Valette*], B. F. 302169, 24.

Indigo (Préparation). Colorants INDIGOTIQUES [*Badische*], B. F. 304491, 122. — Fabrication d'INDIGO [*Cie Parisienne*], B. F. 305926, 145; E. P. 2173 01, 254. — Transformation de leuco dérivés INDIGOTIQUES en bleu d'indigo [*Badische*], B. F. 305138, 155; E. P. 23396 00, 148; E. P. 23123 00, 146. — Production d'INDIGO [*Badische*], B. F. 310880, 276. — Production de l'INDIGO [*Erdmann*], B. F. 307205, 275. — Fabrication de bleu INDIGO et de ses dérivés [*Guggenheim*], B. F. 310559, 276. — Prépar. d'indigo monobromé et dibromé et d'INDIGO mono et dichloré [*Rahtjen*], B. F. 310926, 276. — Préparation de *p.*-chloro-*o.*-NITROBENZALDEHYDE et d'INDIGO dichloré avec le *p.*-chlorotoluène *o.*-nitré [*Badische*], E. P. 21556 00, 20. — Colorants INDIGOTIQUES et produits intermédiaires servant à leur préparation [*Badische*], E. P. 23123 99, 148. — Fabr. de color. INDIGOTIQUES et de nouv. produits intermédiaires au moyen de l'ac. anthranilodiacétique [*Badische*], E. P. 16566 01, 254.

Indigo (Teinture). Amélioration dans la teinture de l'INDIGO ou en cuve [*Meister*], E. P. 7829 01, 239. — Perfectionnements aux machines dégorgeuses des cuves de TEINTURE à l'INDIGO [*Turner*], B. F. 306176, 282.

Indophénols. Dérivés soufrés des INDOPHÉNOLS à l'état pur [*Industrie chimique*], B. F. 298075 add., 23, 90, 122. — Production d'indophénol-thiosulfonates au moyen des INDOPHÉNOLS sulfurés et leur transformation en nouveaux dérivés sulfurés des indophénols [*Ind. chim.*], B. F. 308669, 276; E. P. 5168 00, 255.

Iode. Production de nouveaux dérivés organiques contenant de l'IODE [*Actien-Gesellschaft*], E. P. 5123 01, 89.

Ionone (Pseud.). Nouveau corps dénommé PSEUDOIONONE et ses diverses transformations avec leur application industrielle notamment en parfumerie [*Mme Vve Tiemann, M. Tiemann et Mlles Tiemann*], B. F. 229683 add., 183. — [*De Laire*], B. F. 229683 add., 272.

Isatine. Fabrication de l'anilide, de l'ISATINE, d'indigo et de rouge d'indigo [*Geigy*], E. P. 15497 99, 20. — Fabrication de l'α-thioisatine et d'indigo [*Geigy*], B. F. 309768, 276; E. P. 6036 01, 238. — Production de l'acide ISATOÏQUE [*Erdmann*], E. P. 15208 99, 20.

Lactique (Ac.). Product. d'ac. LACTIQUE pur [*C.-N. Waise*], E. P. 13403 01, 304. — Fabrication de l'acide LACTIQUE et des produits lactiques au moyen du sérum de lait [*Georges Paul*], B. F. 303126, 22.

Lainage. Procédé pour LAINER mécaniquement les tissus de velours [*Cleff, Schmall et Adolf Langer*], B. F. 298124, 93; E. P. 4858 01, 150.

Laine. Procédé pour séparer les émulsions des dissolvants et des matières grasses obtenues par extraction des LAINES au moyen d'acide [*E. Maertens*], E. P. 9872 00. — Perfect. au traitement de la LAINE ou autres mat. fibreuses animales ou végétales [*F. Wisliski*], E. P. 10438 00, 307. — Procédé de décoloration des chiffons de LAINE [*G. Roland et F. Peterhauser*], E. P. 15064 99, 21. — Traitement de la LAINE, de la soie et autres fibres analogues [*Henry*], E. P. 20092 99, 150.

Lampes. Production de filaments pour les LAMPES électriques incandescentes [*Thomas*], 107030 1, 252.

Lavage. (Voy. aussi MERCERISAGE, SÉCHAGE ET TEINTURE). Appareil à LAVER les matières textiles par dissolvant [*Léon et Paul Sée*], B. F. 298082, 61. — Machine à LAVER et à mordancer les filés [*Longthorpe et W. Dargue*], E. P. 17360 99, 306. — Composés pour LAVER et blanchir les fibres végétales sans addition de savon [*F.-L. Bartelt*], E. P. 15759 00, 306. — Machine perfect. pour LAVER et traiter chimiquement la laine et autres mat. animales [*E Martens*], E. P. 11055 00, 308.

Lin. Perfectionnement aux machines à sérancer le LIN et autres fibres [*J.-V. Eves*], E. P. 17437 99, 150. — Machines pour traiter ou préparer le LIN [*L.-H. Schneider*], E. P. 21306 00, 306.

Linoleum. Machines pour la fabrication du LINOLÉUM [*E. Batten*], E. P. 3984 01, 21. — Perfectionnements aux appareils pour l'impression du linoléum [*Ostlere et Cooper*], E. P. 25052 99, 150.

Lustrage. Fabrication de fils lustrés et colorés et de bandes de matières textiles [*Heberlein et Co*], 3861 01.

Mangles (Machines). Moyen pour mettre en position les ressorts des machines à exprimer et à MANGLER [*H.-C. Longsdon*], E. P. 12914 99, 21. — Moyens pour régler la pression entre les rouleaux dans les machines à MANGLER et à exprimer [*Bradford*], E. P. 13522 99, 21.

Matières colorantes. Perfectionnement à la préparation des MATIÈRES COLORANTES [*Schœlikopf, Hartford et Hanna Co*], E. P. 13207 00, 20. — Prépar. de dérivés aromatiques comprenant de nouv. mat. color. [*Badische*], E. P. 18726 00, 304. — Fabrication de produits de transformation des MATIÈRES COLORANTES dérivées du goudron de houille [*Meister*], E. P. 17600 00, 147. — Perfection à la prod. de MAT. COLOR. [*Haagen*], E. P. 7560 01, 252.

Mercerisage. (Voy. aussi LAVAGE, SÉCHAGE et TEINTURE). Procédé pour augmenter le brillant des fils, fils retors et tissus mercerisés [*Gassner*], B. F. 276512 add., 127. — Rame à MERCERISER avec aspiration à travers le tissu des liquides de mercerisation [*David*], B. F. 276526 add., 96. — Machine à MERCERISER les chaines des tissus [*Dolder*], B. F. 298192, 94; E. P. 2699 00, 150; 24397 00, 20, 11436 00, 306. — Appareil pour MERCERISER, imbiber, laver et teindre des fils en écheveaux, des tissus, etc. [*Hahn*], B. F. 301641, 95. — Machine pour MERCERISER le fil en écheveaux [*Hahn*], B. F. 301641, 95. — Procédé pour donner le lustre de la soie au coton américain ou court, en fils ou en tissus [*Reichmann et Lagergvist*], B. F. 302887, 93. — Perfectionnements apportés aux machines à MERCERISER [*F. et C. Shuman*], B. F. 305139, 159. — Procédé de MERCERISATION des velours de coton [*Capron*], B. F. 306837, 191. — Procédé de MERCERISATION du coton [*Simons*], B. F. 305662, 159. — Procédé pour donner après la teinture le craquant de la soie au coton mercerisé [*Bayer*], B. F. 306077, 159. — Procédé d'appareil pour augmenter le brillant des cotons MERCERISÉS [*Andernacher-Textilwerk*], B. F. 306197, 159. — Procédé et machine pour le MERCERISAGE des fils de coton en conservant l'élasticité [*Römer*], B. F. 306826, 278. — Machine à MERCERISER le tissu de coton [*Decock*], B. F. 305237, 159. — Procédé et appareils perfectionnés pour le MERCERISAGE [*Ecob*], 308117, 279. — Appareil à MERCERISER [*Buffaud et Robatel*], B. F. 309244, 279. — Appareil pour le MERCERISAGE des écheveaux [*D. Crowther*], E. P. 22095 99, 152. — Appareil perfectionné pour le MERCERISAGE des filés [*A. Wyser*], E. P. 22292 99, 208. — Machine à MERCERISER les tissus de coton sous tension [*E. Simon*], E. P. 25638 99, 20. — Machine pour le MERCERISAGE ou autres traitements des écheveaux de filés, sous tension [*L. Schreiner*], E. P. 2157 00, 150. — Appareil pour le MERCERISAGE, le dégraissage ou la teinture des filés [*W. Macconel*], E. P. 1736 00, 151. — Appareil pour MERCERISER les tissus de coton sous tension [*F. Cochrane*], E. P. 21192 99, 152. — Perfectionnements aux appareils destinés au MERCERISAGE des écheveaux de fibres végétales [*Copley, Marshall, Heaton*], E. P. 10936 99, 20. — Machine perfectionnée pour MERCERISER apprêter ou teindre des filés ou autres opérations semblables [*J.-S. et G.-S. Lord*], E. P. 10943 99, 20. — Machine pour le MERCERISAGE des tissus de coton [*Jeanmaire*], E. P. 14329 99, 20. — Machine à MERCERISER, encoller, mordancer, laver, teindre, et en général à imprégner les écheveaux [*B. Cohnen*], E. P. 14032 99, 20. — Machines pour MERCERISER les filés de coton [*E. Price*], 23695 99, 306. — Perfect. au MERCERISAGE des filés [*Gärdner*], 20011 99, 306. — MERCERISAGE des filés sous forme des chaines [*Grandage*], 17642 99, 306. — Dispositif pour l'étirage des fils de coton lors du MERCERISAGE [*Kopp et Usulli*], 8654 00, 307.

Moirage. Nouvel effet de MOIRE et procédé d'obtention [*Gauthié*], B. F. 300594, 29.

Mordançage (Voy. aussi TEINTURE). MORDANÇAGE en vue de teinture ou d'impression [*Sté d'hélioteinture*], B. F. 303700, B. F. 91, add. 26. — MORDANÇAGE des tissus teints [*Kalle*], B. F. 304453, 126. — Perfect. dans le MORDANÇAGE des laines [*Act. Gesell.*], E. P. 8874 00, 307.

Digitized by Google

Naphtalène. Dérivés du NAPHTALÈNE contenant de l'azote [*Cie Par.*], B. F. 303923, 111. — Fabrication d'une matière color. avec le **1.-5** dinitronaphtalène [*Cie Par.*], B. F. 307087, 185. — Production de tétro et de polyoxynaphtalène et leur application en teinture [*Badische*], B. F. 307554, 184. — Préparation des dérivés nitronaphtalène provenant de la combinaison **1.-4** chloronitro-naphtalène [*Chem. Fabrik Griesheine Elektron*], E. P. 7692 00, 238. — Colorant noir au moyen d'α_1-α_4 dinitronaphtalène [*Badische*], E. P. 890 00, 148.

Naphtols. Production de **1.-8**-aminonaphtol-**4**-sulfonique [*Badische*], B. F. 303241, 22. — Production d'un nouveau **2.-7**. amino-naphtol-monosulfonique [*Man. Lyon.*], B. F. 309924, 271. — Production de **1.-8**. amino-naphtol **4**-sulfonique et de produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 16921 01, 253. — Production de nouvelles matières colorantes teignant sur mordants [*M. Lange*], E. P. 21970 00, 148.

Nitrés (composés). Procédé de réduction des composés NITREUX [*Bœhringer et Sœhne*], B. F. 297856, 22. — Réduction des composés NITREUX [*C. F. Bœhringer et Sœhne*], B. F. 297856, add. 22. — Procédé de réduction de composés NITREUX et azoïques [*Bœhringer et Sœhne*], B. F. 302587, add. 22.

Nitrique. Perfect. aux appareils pour la condensation de l'ac. NITRIQUE [*O. Guttmann*], E. P. 13694 01, 304.

Nitrites. Perfect. à la product. des NITRITES [*Flick*], E. P. 23678 00, 304.

Noir d'aniline. Production du NOIR D'ANILINE sur la laine et autres filaments ou fibres d'origine animale [*Bethmann*], B. F. 308544, 255; E. P. 21236 00, 305. — Appareil pour la teinture en NOIR D'ANILINE par oxydation sur canettes ou bobines [*L'Huillier*], E. P. 19365 00, 20. — Fabric. d'une PARANUCLÉINE d'argent soluble [*Us. Chim. Bâle*], E. P. 4507 01, 304.

Nucléïnes. Fabrication de NUCLÉÏNES ferrugineuses au moyen de levures cultivées en milieux ferrugineux [*Us. Chim. Bâle*], E. P. 10981 00, 259.

Oleocyanine. Nouvelle matière colorante, appelée OLEOCYANINE et son dérivé la gélatine végétale colorée ou non [*Trottier*], B. F. 306082, 186.

Oxazines. Nouvelles matières colorantes dérivées des OXAZINES et teignant du bleu violet au bleu verdâtre [*Durand et Huguenin*], B. F. 275798 add., 23.

Paille. Appareil pour le traitement de la PAILLE et des matières fibreuses analogues [*W.-B. Hutchinson*] E. P. 13744 00, 308.

Pancréas. Composé aseptique du PANCRÉAS [*Chem. Fabrik Rhénania*], E. P. 14413 00, 305. — Fabr. de PANCRÉATINE capable de résister aux jus de l'estomac [*Chem. Fabrik Rhénania*], E. P. 14414 00, 305.

Papier. Machines à imprimer le PAPIER ou les tissus [*Prebay*], E. P. 13250 99, 21. — Perfectionnements aux appareils pour traiter les matières fibreuses pour la fabrication du PAPIER [*A. Masson et R. Scott*], E. P. 5367 00, 21. — Procédé perfect. pour purifier et blanchir la fibre de la tourbe et son emploi dans la fabr. du PAPIER [*Krause*], E. P. 6831 00, 308. — Traitement de la tourbe pour la fabric. du PAPIER [*Pollak et Esser*], E. P. 9589 01, 308. — Combinaison du travail au pochoir avec le travail du PAPIER PEINT [*Desfossé*], B. F. 300074 add., 286.

Phénol. Fabrication des sels alcalins de substances aromatiques ayant un radical oxhydrile [*Sté v. Heyden*], B. F. 310478, 272. — Procédé pour rendre les PHÉNOLS solubles [*Act. gesell. theer. ind.*], B. F. 309807, 272; E. P. 7719 01, 304. — Production d'éthers de l'acide sulfureux dérivés de PHÉNOLS ou d'amines aromatiques et leur transformation en amines ou phénols [*Badische*], E. P. 1387 00, 89.

Photographie. Agents réducteurs pour les négatifs PHOTOGRAPHIQUES [*Sté A. Lumière et ses fils*], E. P. 470 00, 146. — Substitut. de la colle animale pour la PHOTOGRAPHIE [*J. Wezel*], E. P. 23250 00, 308.

Phtaléines. Production de colorants tirant sur mordants appartenant à la série des PHTALÉINES [*Manuf. Lyon*], B. F. 302725, 23; E. P. 14220 00 254.

Picrique. Procédé pour la fabrication d'acide PICRIQUE [*Wenghoffer*], B. F. 303683, 60; E. P. 16371, 304. — Production d'ac. PICRIQUE [*Gutensohn*], E. P. 9398 01, 253. — Procédé perfectionné pour la production de l'acide PICRIQUE [*A. Jutensohn*], E. P. 16628 00, 89.

Plomb. Fabrication du blanc de PLOMB [*Blundstone*], E. P. 8820 01, 304. — Fabric. du CARBONATE DE PLOMB en employant de l'aldéhyde ou de l'alcool pour la dissolution du Pb ou de Pbo [*Corbett*], E. P. 10370 00, 252.

Pyrazolone. Fabrication du salicylate de **4**-diméthyl-amino-**1**-phényl-**2**-**3**-diméthyl-**5**-PYRAZOLONE [*Cie Par.*], B. F. 301458, 22, E. P. 11040 00, 238. — Fabrication de combinaisons de phényldiméthyl PYRAZOLONE et de diméthylaminodiméthylpyrazolone avec de l'acide camphorique [*Badische*], B. F. 306246, 155.

Rames. RAME continue couverte pourvue de dispositifs permettant d'accélérer le travail et de traiter des tissus lourds pelucheux [*Lamperté*], B. F. 306844, 286. — Perfectionnements apportés à la RAMEUSE [*Clemen*], B. F. 302467, 30. — Perfectionnement aux pinces des machines à RAMER [*W. Birtwistle*], E. P. 10005 00, 208. — Perfectionnements aux pinces des machines à RAMER et à étendre les tissus [*W. Whiteley*], E. P. 18 00, 153.

Ramie. Machine pour obtenir les fibres de la RAMIE et autres plantes fibreuses [*Erpsen Packer Defibrator Co*], E. P. 7839 01, 308. — Proc. perfect. pour le traitement de la RAMIE [*E. Bert*], E. P. 11616 00, 308.

Rhodamine. Fabrication de nouveaux RHODAMINE-sulfoniques [*Cie Par.*], B. F. 303177, 90; E. P. 14879 00, 254. — Préparation d'alphylsulfo-RHODAMINES [*Meister*]. E. P. 24953 99, 20.

Saccharine. Combinaisons organiques de SACCHARINE et de bases [*A. et L. Lumière*], E. P. 25151 99, 20. — Fabrication de la SACCHARINE [*E. Goller*], E. P. 7199 01, 253.

Saccharose. Procédé et appareil pour la concentration et la cristallisation de la SACCHAROSE et autres liquides cristallisables [*J. et C. Mac. Neil*], E. P. 23598 00, 146.

Salicylique. Production de colorants nouveaux dérivant de l'acide aminonitrosalicylique [*Manuf. Lyon.*], B. F. 307740, 183.

Saponine. Procédé de purification de la SAPONINE obtenue avec de l'écorce de quillai [*Richard Sthamer*], B. F. 301975, 27.

Savon. Proc. et appareil pour fabriquer un SAVON résineux [*Culman*], E. P. 16989 00, 304. — Prép. d'un SAVON mou [*Hulme*], E. P. 17278 00, 304.

Séchage. (Voy. aussi MERCERISAGE et TEINTURE). Appareil pour étendre et SÉCHER simultanément les tissus de coton [*Aykroyd et Graham*], E. P. 23025 99, 207. — Machine pour SÉCHER et teindre les écheveaux [*Cohnen*], B. F. 307130, 281, add. 281 — Machine rotative à SÉCHER et à teindre le fil avec rotation simultanée continue des, cylindres porte-fil, pour les fils mercerisés [*Dolder*] B. F. 307800, 283. — Dispositif pour SÉCHER et enrouler les fils textiles après teinture [*Seelig, Doring et Oppermann*], B. F. 306688, 158. — Nouveau SÉCHAGE des étoffes et dispositif propre à sa réalisation [*Demerliac*], B. F. 309184, 287. — Perfectionnements aux chaines des machines à étendre, SÉCHER et finir les tissus [*O. Isherwood*], E. P. 793 00, 153. — Machines circulaires pour étendre, SÉCHER et finir les tissus et les écheveaux de fils [*O. Isherwood*], E. P. 1577 00, 153. — Appareil pour SÉCHER les fils en écheveaux [*Wardle et Mac Laren*], E. P. 12510 00, 308. — Appareil pour sécher les fils et autres substances fibreuses [*H. C. Longsdon*], E. P. 12915 99, 59. — Appareil pour concentrer et sécher les substances organiques [*A. Totte*], E. P. 22787 99, 21.

Sodium. Prépar. de PEROXYDE DE SODIUM comprimé en pastilles [*Jaubert*], E. P. 17461 99, 304.

Soie. Perfectionnement à l'impression de la SOIE écrue [*Badische*], E. P. 4534 01, 149.

Soie artificielle. Fabr. de la SOIE ARTIFICIELLE [*Duquesnoy*], E. P. 8799 00, 305. — Fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE [*A. Petit*], E. P. 15343 00, 150. — Appareil perfectionné pour la production de fils ou de fibres textiles artificiels [*C. A. Granquist*], E. P. 23729 99, 151. — Pro-

Digitized by Google

duction de fils de cellulose résistants remplaçant la soie extraite de solution de cellulose dans des dissolvants directs (*Cie soie Par.*], B. F. 300715, 308.

Stilbène. Produits nouveaux de la série du STILBÈNE [*Bayer*], B. F. 304749, 111; E. P. 19125 00, 304.

Sulfazides. Production de dérivés SULFAZIDES [*Usine chimique de Bâle*], E. P. 12872 00, 19. — Fabrication d'acide SULFINIQUES aromatiques [*Usine chimique à Bâle*], E. P. 20864 00, 145.

Sulfurés (Colorants, fabrication). Production d'un composé leuco-sulfureux [*Act. Gesell.*], B. F. 301240, 22; E. P. 10843 00, 252. — Colorant brun pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 304784, 121. — Colorant SULFURÉ pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 305031, 121; E. P. 7332 00, 258. — Production d'un colorant SULFURÉ pour le coton [*Act. Gesell.*], B. F. 305967, 156; E. P. 7074 00, 147; E. P. 7075 00, 147. — Production d'un colorant noir pour le coton [*Act. Gesell.*], B. F. 306178, 156; E. P. 2531 00, 148; E. P. 7333 00, 238; E. P. 7477 00, 238. — Production d'un colorant noir pour le coton [*Act. Gesel.*], B. F. 306876, 185; E. P. 7076 00, 147. — Color. sulfuré pour coton de nuance corinthe [*Act. Gesell.*], E. P. 19667 00, 255. — Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*], B. F. 293138, add. 277. — Production de colorants bleus, teignant le coton sans mordants [*Badische*], B. F. 308557, 185; E. P. 6053 00. 238. — Colorants substantifs bleus et matières premières servant à leur préparation [*Badische*], B. F. 306569, 156; E. P. 16998 00, 255. — Colorant brun substantif [*Badische*], B. F. 311190, 277; E. P. 12517 00, 254. — Préparation de nouveaux composés aromatiques et des matières colorantes qui en dérivent [*Badische*], E. P. 5040 00, 147. — Production de colorants noirs directs pour coton et produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 25288 99, 148. — Productions de produits substitués des colorants SULFURÉS [*Bayer*], B. F. 305800, 155. — Nouvelles matières colorantes teignant directement le coton [*Bayer*], E. P. 2683 00, 147. — Matières colorantes SOUFRÉES pour coton dérivant des **1.-8** et **1.-5** dinitro-naphtalène, du trinitro-naphtalène et de leurs dérivés [*Cie Par.*], B. F. 304981, 121; E. P. 19271 00, 255. — Produits de condensation des **1.-5** et **1.-8** dinitro-naphtalènes et mat. color. qui en dérivent [*Cie Par.*], B. F. 305258, 122; E. P. 8873 00, 238. — Fabrication de matières colorantes bleues pour coton [*Cie Par.*], B. F. 301791, 91. — Matière colorante bleue contenant du SOUFRE et dérivant de la *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine [*Cie Par.*], B. F. 304884, 121; E. P. 7261 00, 238. — Fabrication de nuances solides [*Cie Par.*], B. F. 305648, 155; E. P. 10127 00, 238. — Fabrication d'une mat. color. SOUFRÉE dérivant de la **2.-4** dinitro-*p.*-oxydiphénylamine [*Cie Par.*], B. F. 308735, 276. — Mat. color. SOUFRÉES noires teignant directement le coton [*Cie Par.*], B. F. 309322, 276. — Fabrication de mat. color. SOUFRÉES pour coton et dérivant des **1.-8** et **1.-5** dinitro-naphtalène et de leurs dérivés [*Cie Par.*], B. F. 309981, add. 277. — Préparation des matières colorantes contenant du SOUFRE [*Geigy*], B. F. 286571; add. 23. — Matières colorantes contenant du SOUFRE dérivés de la *m.*-toluylènediamine [*Geigy*], B. F. 306655, 156; add. 185. — Fabrication de mat. color. contenant du SOUFRE [*Geigy*], B. F. 306989, 185. — Production de sulfo-conjugués des dérivés alcoylés de *p.*-amino-*p.*-oxydiphylamines et des mat. col. contenant du SOUFRE [*Geigy*], B. F. 310809, 277. — Préparation d'une matière colorante SULFURÉE capable de teindre le coton directement [*Kalle*], E. P. 8229 01, 238. — Production de colorants SOUFRÉS allant du violet au bordeaux [*Man. Lyon.*], B. F. 303107, 90; E. P. 14836 00, 255. — Procédé pour obtenir à l'état pur, le colorant SOUFRÉ dérivant de la *p.*-dialcoylamino-*p.*-oxydiphénylamine ainsi que son leucocomposé [*Man. Lyon.*], B. F. 305494, 122. — Procédé pour la production de nuances grand teint à l'aide de colorants SOUFRÉS [*Cassella*], E. P. 1977 00, 150. — Matière colorante contenant du SOUFRE et dérivés de l'indazol servant à leur préparation [*Cassella*], E. P. 23657 99, 148. — Colorants bruns SOUFRÉS pour coton [*Cassella*], E. P. 25754 99, 148. — Production d'un colorant bleu pour coton [*Man. Lyon.*], B. F. 303524; add. 276; E. P. 14836 00, 255; E. P. 16247 00, 255. — Matières colorantes substantives noires [*Société Saint-Denis*], B. F. 292400; add. 185 et 276; E. P. 1150 00, 20. — Fabrication de mat. color. pour coton [*Weiler ter Meer*], B. F. 310713, 277. — Fabrication d'un colorant renfermant du SOUFRE dérivé de la nitroamino-oxydiphénylamine et teignant en bleu noir [*Weissberg*], B. F. 297483; add. 185. — Nouvelles matières colorantes substantives NOIRES [*Levinstein Ld*], B. F. 306358, 156. — Product. de nouv. dérivés de l'alphyl **1.-4** nitronaphtylamine et de colorants substantifs contenant du SOUFRE qui en dérivent [*Sandoz*], E. P. 18533 00, 305. — Production d'une matière colorante noire résistant aux acides [*Stolaroff*], E. P. 2195 00, 147. — Colorants bleus contenant du SOUFRE dérivés de *p.*-mono-alcoylamino-*p*-oxydiphénylamine, B. F. 309898, 277. — Matières colorantes substantives variant du brun au brun noir [*Allers*], B. F. 306672, 156. — Fabrication d'un colorant noir [*E. Kœchlin*], B. F. 308564, 186. — Fabrication d'un color. noir [*Kœchlin*], B. F. 308829, 276. — Préparation de produits de condensation du paraminophénol et matières colorantes dérivées de ces produits [*Rudolph*], E. P. 10293 00, 238.

Sulfurés (Colorants, teinture et impression). Nouveau procédé de teinture à l'aide de colorants SOUFRÉS [*Bayer*], B. F. 302338, 27. — IMPRESSION du coton à l'aide de colorants soufrés, [*Bayer*], B. F. 305009, 126. — Procédé de TEINTURE aux couleurs sulfurés [*Descat*], B. F. 305168; add. 123, 157. — Procédé perfectionné pour la TEINTURE et l'impression dans les matières colorantes sulfurées pour le coton [*Act. Gesell.*], B. F. 304419; add. 123; E. P. 11042 00, 306. — Perfectionnement dans le traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés pour le coton [*Act. Gesell.*], B. F. 307255, 186. — Procédé de teinture avec les colorants SULFURÉS [*Meister*], E. P. 24455 99, 149. — Production de produits intermédiaires pour la production de matières colorantes SOUFRÉES [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline Co*], E. P. 4792 00, 145. — Perfect. à l'IMPRESSION des mat. color. soufrées [*Sansone et The Clayton Aniline Co*], E. P. 17193 00, 307.

Sulfurique (Ac.). Perfect. à la prod. de l'ac. SULFURIQUE [*J. Polut*], E. P. 4272 00, 252. — Perfect. à la concentration de l'ac. SULFURIQUE [*A. Zanner*], E. P. 7999 01, 304. — Prépar. de l'ac. STANNIQUE par combustion des vapeurs d'étain [*G.-P. Bary*], E. P. 9231 00, 252. — Procédé de purification de l'ac. sulfureux destiné à la fabrication de l'ac. SULFURIQUE par catalyse [*Raynaud et Pierron*], E. P. 16253 00, 303; 16254 00, 304. — Prépar. du SULFURIQUE par voie catalytique [*Act. Gesel. Grillot et Schrœder*], E. P. 17034 00, 304. — Perfect. à la product. de l'ac. SULFURIQUE dans les chambres de plomb [*A.-C. Johnson*], E. P. 17928 00, 303.

Tannage. Perfectionnement aux appareils employés au TANNAGE des peaux [*A.-E. Vidal*], E. P. 11314 99, 21. — Procédé continu et rapide pour le TANNAGE des peaux [*Gerberei Gesell*], E. P. 15652 99, 21. — Procédé pour le TANNAGE et la teinture [*E. W. Wartenberger*], E. P. 18755 99, 21.

Tannin. Production de nouveaux dérivés du TANNIN contenant du brome [*Act. Gesell.*], B. F. 302905, 21; E. P. 5122 01, 89. — Composés organiques bromés dérivés du TANNIN (avec la GÉLATINE, l'albumine ou la formaldéhyde) [*Act. Gesel.*], E. P. 14213 00, 305.

Teinture (Machines). (Voy. aussi *Impression, séchage, lavage, mercerisage, indigo, colorants soufrés*). Machine à TEINDRE les fils en écheveau à chariot mobile et à garnissage en marche [*Paul Aubry*], B. F. 305739, 189. — Dévidoirs pour machines automatiques à TEINDRE les étoffes en largeur [*Bundgem*], E. P. 6945 00, 308. — Machine à TEINDRE les étoffes en large [*Cadgène*], B. F. 303147, 125. — Appareil à TEINDRE les filés et les rubans peignés de laine et de coton, etc. [*Cappio*], B. F. 302482, 61. — Machines à TEINDRE [*Church*], B. F. 305971, 282. — Perfectionnement aux machines à TEINDRE ou laver les tissus [*Du Closel et Blanc*], B. F. 308581, 283. — Perfectionnements dans les appareils à TEINDRE et à laver toutes

Digitized by Google

matières filamenteuses [*Corron*], B. F. 302472, 285 add. 26. — Perfectionnements aux objets servant de support aux textiles pour les opérations de TEINTURE, en collage, apprêt et en général de traitement par un liquide quelconque [*Diederichs*], B. F. 309356, 284. — Appareil à force centrifuge pour la teinture de la LAINE [*O. Gruhne*], E. P. 21090 99, 59. — Perfection dans les machines à TEINDRE [*Hussong*], B. F. 305172, 157. — Un nouveau système d'appareil à air comprimé pour TEINDRE les textiles à l'état quelconque de préparation [*Lespers*], B. F. 301870, 24 add., 158. — Procédé et dispositif pour TEINDRE, blanchir et traiter le coton et autres matières textiles [*Lindley et Asworth*], B. F. 302080, 123. — Appareils pour traiter les écheveaux de fils par des liquides [*Loke*], B. F. 304846, 125. — Appareil perfectionné pour la TEINTURE, le blanchiment ou d'autres traitements de bobines de filés [*Major et Wood*], B. F. 303667, 91; E. P. 509 00, 150; 1272 00, 150. — Machine à TEINDRE et à encoller simultanément les chaines ourdies sur rouleaux d'ensouples [*Masseron, Pivert et Chaplet, Mueller et Caquelin*], B. F. 298184, 92. — Procédé de TEINTURE, lavage et dessiccation mécanique des matières fibreuses [*Seelig et Doring*], B. F. 305861, 157. — Dispositif pour la TEINTURE, l'imprégnation, le blanchiment, le mordançage [*Schirp*]. B. F. 293892 add., 157; E. P. 22948 00, 20. — Procédé et dispositif pour TEINDRE et décreuser les fils en écheveaux, bobines et canettes [*Schüle*], B. F. 301799, 158; E. P. 12976 00, 307; 20140 00, 307. — Dispositif et appareil de TEINTURE de coton sur « bobines de bancs à broches » [*Jean Schmidt*], B. F. 306164, 187; E. P. 6591 01, 305. — Perfectionnement aux manivelles pour passer les écheveaux ou des paquets de filés à travers les liquides [*Schiefner*], E. P. 859 99, 58. — Machine pour la TEINTURE des tissus en largeur avec renversement de la marche des tissus Jigger [*Schreiner*], B. F. 303056, 124; E. P. 14518 00, 305. — Procédé pour empêcher le dégagement de vapeur aux appareils bouilleurs [*Schlobach et Wentzlau*], B. F. 302030, 25. — Procédé et machine pour TEINDRE, blanchir et apprêter des fibres et matières textiles [*Skoupil*], B. F. 308124 add. 287. — Procédé et machine pour TEINDRE, blanchir et apprêter des fibres et matières textiles [*Skoupil*], B. F. 308129, 283. — Système de chaîne pour les machines à TEINDRE et à sécher les tissus [*Sté Bemberg*], B. F. 304441, 124. — Appareil perfect. pour la TEINTURE des fibres textiles [*Vogelsang*], E. P. 9037 00, 306. — Perfectionnements aux appareils à traiter les matières textiles par circulation de fluides [*Weiss*], B. F. 295947 add., 24, 284; E. P. 4994 99, 20. — Machine à TEINDRE les cannettes avec tuyau d'admission de la flotte de teinture s'élargissant en entonnoir [*Wolf*], B. F. 309121, 284. — Perfectionnement dans les machines ou appareils employés en TEINTURE [*Worth*], B. F. 304754, 126. — Appareil à force centrifuge et à courant continu du bain à mordancer à TEINDRE et à eau [*Wunsleben*], B. F. 301871, 26.

Teinture (**Procédés**). Production de teintures bleues sur laine [*Act. Gesell.*], B. F. 304499, 123; E. P. 18166 00, 307. — Compositions pour la TEINTURE [*L. Aloy*], E. P. 11359 01, 307. — Proc. pour la TEINTURE avec les amino-oxyanthraquinonessulfoniques [*Bayer*], E. P. 7686 01, 306. — Procédé pour TEINDRE la laine en nuance solide à la lumière [*Bayer*], B. F. 305518, 123. — Procédé pour annuler l'affinité de la laine pour les matières colorantes [*Cie Parisienne*], B. F. 305233, 123. — Procédé pour obtenir sur la fibre des nuances bleues à bleu noir solides à la lumière des matières color. monoazoïques et des sels de cuivre [*Meister*], E. P. 8237 00, 306. — Coloration des tissus de fibres végétales ou animales [*Comber et Chorley*], E. P. 7388 00, 306. — Nouv. proc. pour TEINDRE le coton et autres mat. fibreuses végétales sous toutes formes en rouge d'alizarine au moyen de saccharate de calcium [*Kornfeld*], B. F. 15639 00, 307. — Procédé pour augmenter la solidité à l'eau des teintes obtenues sur la fibre végétale avec des colorants substantifs [*Léonhardt*], B. F. 304507, 123; E. P. 17701 00, 307. — Production d'effets nouveaux sur tissus composés de fibres animales et de soie artificielles [*Manufacture Lyonnaise*], B. F. 305261, 123. — Pour éviter l'affaiblissement du coton teint [*Manufacture Lyonnaise*], B. F. 308238, 187. — Procédé de TEINTURE de fils ou canette [*Mascheck*], B. F. 305307, 156. — Produit industriel pour TEINTURES murales et autres [*Sté Salubra*], B. F. 304531, 126. — Procédé pour l'affaiblissement de la fibre dans l'emploi des colorants directs pour coton qui doivent subir un traitement ultérieur aux sels métalliques sur la fibre [*Bayer*], B. F. 309281, 308.

Thiazine. Production de color. de la série de la THIAZINE et de mat. intermédiaires pour la prépar. de ces colorants [*Kehrmann*], B. F. 307108, 275.

Thymol. Fabrication de THYMOL [*Dinesmann*], B. F. 306587, 154.

Titanique (**Ac.**). Fabric. de l'ac. TITANIQUE [*Rosn, Naughton et Edmonde*], E. P. 3582 01, 304.

Tohimbine. Préparation de la TOHIMBINE [*L. Spiegel*], E. P. 11647 00, 19.

Toiles cirées. Perfect. aux rouleaux ou blocs pour l'impression des TOILES CIRÉES, etc. [*W. Melville*], E. P. 8256 00, 305. — Machines pour l'impression des TOILES CIRÉES [*W. T. Wiegand*], E. P. 14941 00, 305.

Toluène. Perfectionnement à la production des sulfochlorures de TOLUÈNE [*E. Gzeller*], E. P. 11676 01, 238.

Tolyldiphénylméthane. Matières colorantes acides violet-bleu de la série de l'*o*.-TOLYLDIPHÉNYLMÉTHANE [*Meister*], E. P. 1761 00, 147.

Triphénylméthane. Préparation de matières colorantes de la série TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Bœhringer*], B. F. 306167, 155; E. P. 23687 00, 238. — Fabrication de nouveaux produits de sulfonation des matières colorantes de la série bleu « Victoria » [*Compagnie Parisienne*], B. F. 303197, 61. — Matières colorantes bleues acides dérivant de la naphtyl-*m*.-phénylènediamine [*Compagnie Parisienne*], B. F. 304418, 122. — Nouvelles matières colorantes dérivées de TRIPHÉNYLMÉTHANES [*Bayer*], B. F. 304440, 122; E. P. 18448 01, 305. — Préparation de nouv. mat. color. basiques [*Bayer*], B. F. 308033, 274. — Nouveaux colorants rouges de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Ville*], B. F. 308968, 274.

Urées. Fabr. du diacétyldiaminouracil [*Bœhringer*], 12985 01, 304.

Vinaigre. Appareil pour la product. intensive du VINAIGRE au moyen des liquides alcooliques [*E. Barbes*] 17497 00, 304.

Viscose. Traitement de la VISCOSE pour en faire des produits utiles [*Viscose syndicat*], B. F. 309548, 272.

Xanthine. Procédé de préparation des homologues de la XANTHINE [*C.-F. Bœhringer et Sohn*], B. F. 306984, 183. E. P. 526 00, 252.

Zinc. Fabrication du sulfure de ZINC et de sulfo-cyanure [*Beringer*], 11108 01, 252.

CORBEIL. Imprimerie ÉD. CRÉTÉ.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

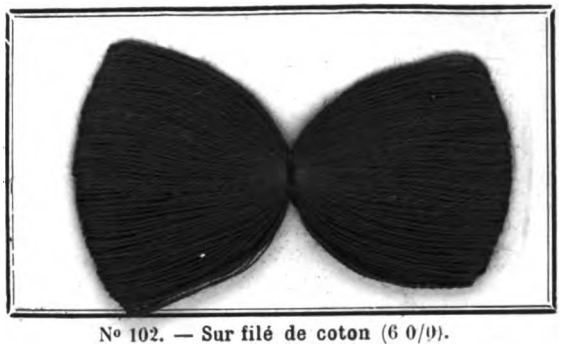
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

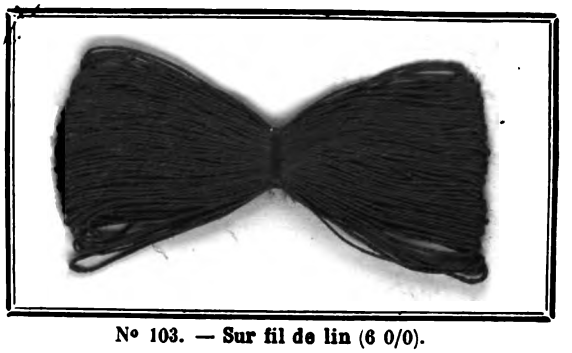
N° 60 Tome V. 1er Décembre 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XIV.

INDIGO KATIGUÈNE B
(Farben fabriken v. F. Bayer).

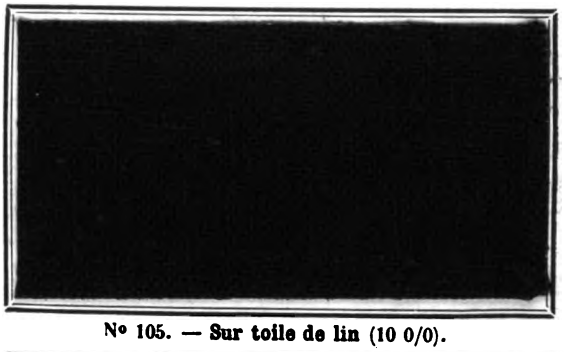


N° 102. — Sur filé de coton (6 0/0).

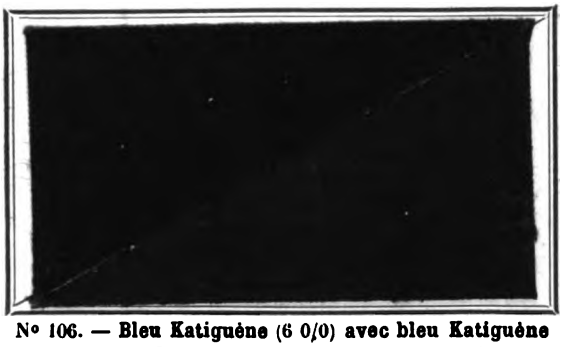


N° 103. — Sur fil de lin (6 0/0).

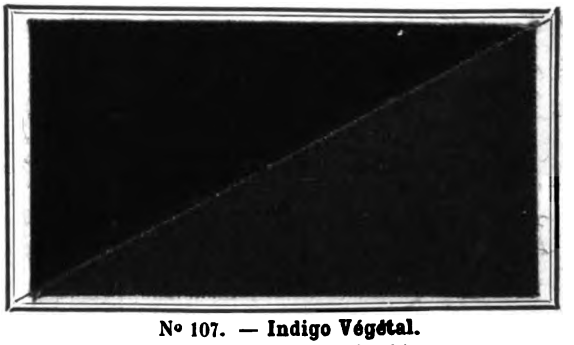
N° 104. — Sur tissu de coton (5 0/0).



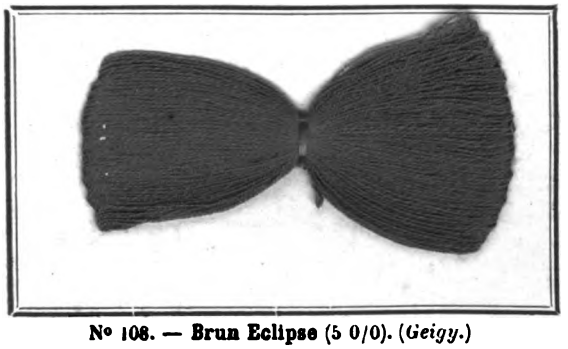
N° 105. — Sur toile de lin (10 0/0).



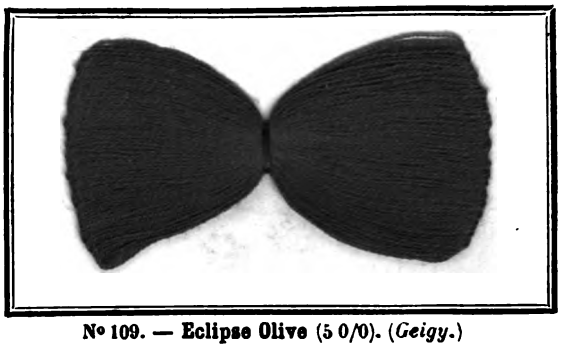
N° 106. — Bleu Katiguène (6 0/0) avec bleu Katiguène au chrome, 2 R. (5 0/0). — (Tissu non lavé et lavé.)



N° 107. — Indigo Végétal. (Tissu non lavé et lavé.)



N° 108. — Brun Eclipse (5 0/0). (*Geigy.*)



N° 109. — Eclipse Olive (5 0/0). (*Geigy.*)

Digitized by Google

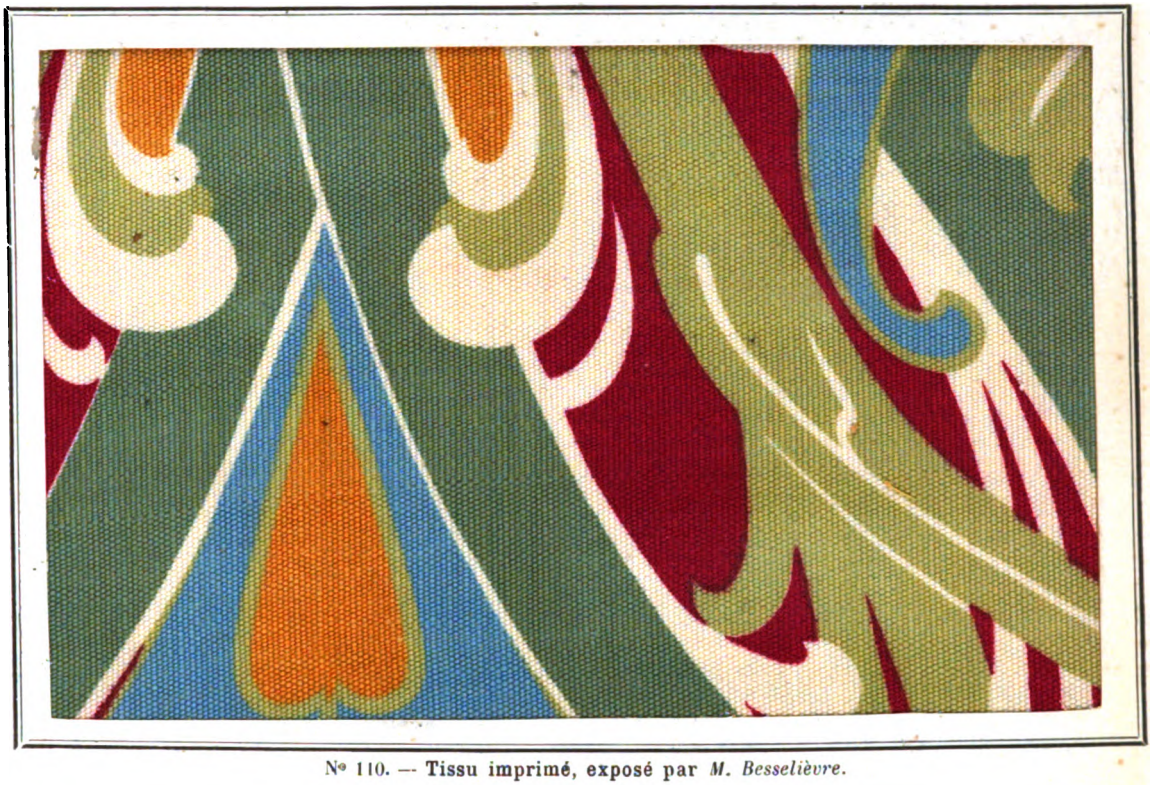
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

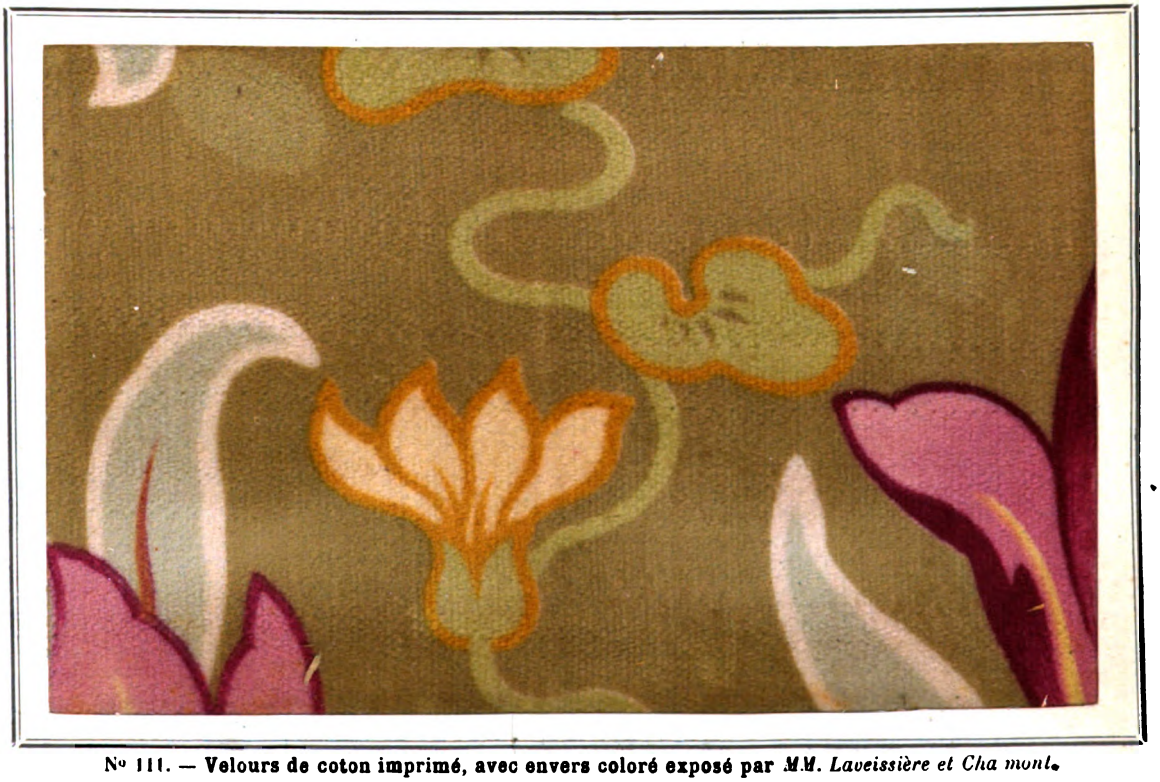
N° 60. TOME V. 1er Décembre 1901.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XV.

Exposition des Arts appliqués à la décoration des tissus, à Rouen.

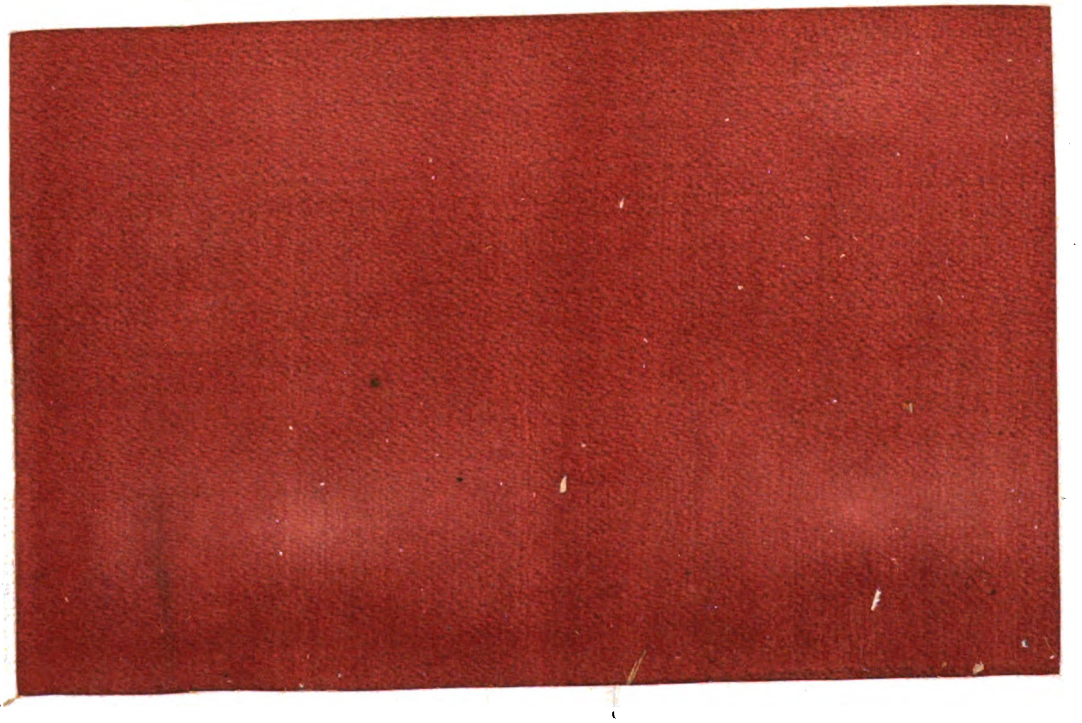


N° 110. — Tissu imprimé, exposé par *M. Besselièvre.*



N° 111. — Velours de coton imprimé, avec envers coloré exposé par *MM. Laveissière et Chamont.*

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google